

# Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos



## JOÃO PEDRO CALCISCOV BELMONTE

# Algoritmo Diagrama de Fontes de Água na síntese com processos regenerativos em sistemas multicomponentes

#### **Orientadores:**

Eduardo Mach Queiroz, D.Sc. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro 2016

## JOÃO PEDRO CALCISCOV BELMONTE

## ALGORITMO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA NA SÍNTESE COM PROCESSOS REGENERATIVOS EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro 2016 Belmonte, João Pedro Calciscov.

Algoritmo Diagrama de Fontes de Água na síntese com processos regenerativos em sistemas multicomponentes / João Pedro Calciscov Belmonte. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2016.

xv, 119 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Água. 2. DFA. 3. Processos Regenerativos. 4. Sistemas Multicomponentes – Dissertação. I. Queiroz, Eduardo Mach e Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orientadores). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB/ Escola de Química. III. Título.

# ALGORITMO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA NA SÍNTESE COM PROCESSOS REGENERATIVOS EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

#### João Pedro Calciscov Belmonte

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovado por:	
	Bernardete E. P. C. Delgado, D. Sc.
	Carlos Augusto G. Perlingeiro, Ph. D.
	Lidia Yokoyama, D. Sc.
	Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.
	Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc
Orientado por:	
	Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.
	Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil Abril de 2016

Dedico este trabalho a minha família pelo suporte necessário
ao meu desenvolvimento acadêmico.

#### **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por sempre terem feito de tudo para que eu tivesse a melhor educação possível. Sem eles, não teria atingido nem metade das minhas conquistas. Meus queridos pais, muito obrigado!

A minha companheira, Isabela Tinoco Oliver, que me deu muito suporte e ânimo nos momentos difíceis enfrentados ao longo da construção do trabalho.

Aos meus orientadores Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa pelo compartilhamento de conhecimentos e experiências, possibilitando a execução deste projeto.

A Reinaldo Coelho Mirre pela disponibilidade e paciência em todas as horas nas quais enfrentei algum obstáculo na realização deste trabalho. Sem o auxílio de Reinaldo e as discussões que tivemos acerca dos problemas enfrentados, o projeto não teria sido desenvolvido da maneira que foi. Portanto, dedico meu mais sincero agradecimento a este colega.

Aos professores da Escola de Química e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha formação não só como engenheiro químico, mas como um cidadão também.

Ás amizades que construí na faculdade, pois o apoio dos amigos foi fundamental nos momentos críticos da faculdade e de tomadas de decisão também.

A Capes pela bolsa de estudos concedida.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## ALGORITMO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA NA SÍNTESE COM PROCESSOS REGENERATIVOS EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

João Pedro Calciscov Belmonte

Abril, 2016

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

O presente trabalho buscou tornar a ferramenta DFA mais robusta no que se refere a processos que envolvem mais de um contaminante e validou o algoritmo proposto por meio do teste em um estudo de caso. Ao longo do trabalho, os passos do algoritmo foram seguidos, resultando na proposição de uma nova rede de transferência de massa. A análise do desempenho da rede foi realizada levando-se em consideração as vertentes ambiental e financeira. Em uma primeira análise, a rede proposta se mostrou um pouco mais onerosa por conta do capital aportado para os investimentos estruturais necessários com os equipamentos de regeneração, sendo desfavorável economicamente em relação à rede original, porém ambientalmente mais favorável. Para esta análise se utilizou dados econômicos referentes à captação de água, ao despejo de efluentes e aos custos de investimento. Entretanto, por conta do menor custo operacional da nova rede, proporcionado pela redução na captação de água e da emissão de poluente, o aporte inicial pôde ser recuperado em doze anos, fazendo com que a rede proposta fosse mais vantajosa nas duas vertentes consideradas, ou seja, a ambiental e a financeira. A rede proposta obteve uma redução de consumo de água primária de 7,5% em relação à rede original e de 16,7% de emissão de efluentes, o que culminou em um custo operacional anual inferior em torno de U\$ 70.000,00.

.

Abstract of Master Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

## SOURCE DIAGRAM ALGORITHM AT THE SINTHESYS WITH REGENERATING PROCESSES IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

João Pedro Calciscov Belmonte

Abril, 2016

Supervisors: Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

This paper sought to make more complete DFA tool in which refers to processes involving more than one contaminant and validated the proposed algorithm through the test in a case study. Throughout the case study, the algorithm steps were followed and, as a result, a new mass transfer network was proposed. The analysis of network performance was made taking into consideration the environmental and financial aspects. In the first instance, the proposed network proved to be a bit more costly for capital account contributed to the structural investments necessary to the regeneration equipment, being unfavorable to the original network, but environmentally more favorable. For this analysis was used economic data to capture water, the discharge of effluents and investment costs. However, due to the lower operating costs of the new network, due to the reduction in the consumption of water and pollutant emission, the initial investment could be recovered in twelve years, making the proposed network more advantageous in the two aspects considered, environmentally and financially. The proposed network has obtained a primary water consumption reduction of 7.5% from the original network and 16.7% of effluent emissions, culminating in an annual operating cost around US \$ 70,000.00 less.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1 - Distribuição do consumo de água por setores no mundo	3
Figura 2.1 - Equipamento de Transferência de Massa	18
Figura 2.2 - Minimização do consumo de água primária via (a) reuso;	(b)
regeneração com reuso; (c) regeneração com reciclo (Gomes, 2002)	19
Figura 2.3 - Rede de transferência de massa original (Belmonte, 2015)	22
Figura 2.4 - Representação inicial do DFA	22
Figura 2.5 - Identificação das operações no DFA	23
Figura 2.6 - Representação da quantidade de massa transferida por intervalo	24
Figura 2.7 - DFA parcial (operação 1)	26
Figura 2.8 - DFA parcial (operação 2 – intervalo de 100 a 150 ppm)	27
Figura 2.9 - DFA parcial (operação 2 – intervalo de 150 a 700 ppm)	28
Figura 2.10 - DFA parcial (operações 1 e 2)	29
Figura 2.11 - DFA parcial (operação 3 – intervalo de 700a 800 ppm)	30
Figura 2.12 - DFA final	31
Figura 2.13 - Rede de transferência de massa.	33
Figura 2.14 - Rede de transferência de massa original do problema	36
Figura 2.15 - DFA resultante	43
Figura 2.16 - Rede de transferência de massa após aplicação do DFA	46
Figura 3.1 - Esquema ilustrativo dos processos de uma ETDI (Mirre et	al.,
2011)	49
Figura 3.2 - Esquema de blocos do algoritmo proposto	52
Figura 3.3 - DFA para refinaria de Koppol et al. (2003)	58
Figura 3.4 - RTM preliminar da refinaria de Koppol et al. (2003)	59
Figura 3.5 - Nova RTM da refinaria de Koppol et al. (2003)	62
Figura 3.6 - Versão final da RTM da refinaria de Koppol et al. (2003)	64
Figura 3.7 - Estrutura original simplificada da refinaria de Koppol et al. (200	)3).
	65
Figura 4.1 - Fluxograma hídrico base da refinaria (adaptado de Mirre, 2007) .	72
Figura 4.2 - Representação esquemática de operação com perda de vazão	73
Figura 4.3 - DFA preliminar para máximo reuso (estudo de caso)	78
Figura 4.4 - DFA final para máximo reuso (estudo de caso)	79
Figura 4.5 - RTM preliminar do estudo de caso	81

Figura 4.6 - Nova RTM do estudo de caso	83
Figura 4.7 - Nova RTM após aumento da captação de AP	85
Figura 4.8 - Evolução do custo total dos cenários ao longo de quinze	anos 90
Figura 7.1 - Tela inicial para habilitar a macro do MINEA	102
Figura 7.2 - Tela de opções para habilitar macros no Excel	103
Figura 7.3 - Tela de segurança para habilitar macros no Excel	103
Figura 7.4 - Tela inicial do MINEA	104
Figura 7.5 - Tabela de dados do MINEA	105
Figura 7.6 - Legenda do MINEA	105
Figura 7.7 - Tabela de dados preenchida no MINEA	106
Figura 7.8 - Tabela de dados do MINEA após o cálculo de $\Delta m$	107
Figura 7.9 - Estrutura inicial do DFA gerado por MINEA a partir da	linha base
de concentrações	107
Figura 7.10 - DFA gerado pelo MINEA para o problema exemplo	108
Figura 7.11 - Planilha do DFA a ser gravada como arquivo exclusivo .	109
Figura 7.12 - Localização da planilha Proibição no MINEA	110
Figura 7.13 - Proibição de reuso da operação 2 na operação 3	110
Figura 7.14 - DFA gerado após a proibição de reuso de água da oper	ração 2 na
operação 3	111
Figura 7.15 - Tabela de dados do programa considerando mais de	uma fonte
externa de água	112
Figura 7.16 - DFA gerado para múltiplas fontes de água	112
Figura 7.17 - Tabela de dados considerando regeneração (OP 5)	113
Figura 7.18 - DFA considerando regeneração	114
Figura 7.19 - Tabela de dados considerando perda de vazão	115
Figura 7.20 - Estrutura do DFA considerando perda de vazão	115
Figura 7.21 - Tabela de dados considerando restrição de vazão	116
Figura 7.22 - DFA do exemplo com restrição de vazão	117
Figura 7.23 - Tela inicial da planilha de deslocamentos	118
Figura 7.24 - Tabela de dados preenchida para o exemplo de	múltiplos
componentes	119
Figura 7.25 - Valores de concentração deslocados	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados limites das operações consumidoras de	água
(Belmonte,2015)	21
Tabela 2.2 - Dados do problema apresentado por Wang e Smith (1994a) .	35
Tabela 2.3 - Razões de transferência	38
Tabela 2.4 - Novos dados do problema	42
Tabela 2.5 - Problema resultante	42
Tabela 2.6 - Comparativo entre as redes original e obtida após aplicaç	ão do
DFA	46
Tabela 3.1 - Dados das unidades consumidoras de água (adaptado de la	Koppol
et al., 2003)	48
Tabela 3.2 - Dados dos processos regenerativos (adaptado de Mirre	et al.,
2011)	49
Tabela 3.3 - Resultados da análise do passo 2	54
Tabela 3.4 - Razões de transferência de massa	54
Tabela 3.5 - Tabela de oportunidades após deslocamento	57
Tabela 3.6 - Problema resultante	58
Tabela 3.7 - Comparativo entre as redes após aplicação do algoritmo	66
Tabela 4.1 - Dados de processo das unidades consumidoras de ág	ua na
refinaria	69
Tabela 4.2 - Fontes de água da refinaria (Huang et al., 1999)	70
Tabela 4.3 - Eficiências de remoção da unidade stripper	71
Tabela 4.4 - Correspondência entre operações e números adotados	71
Tabela 4.5 - Correspondência atualizada entre operações e números ado	otados
	74
Tabela 4.6 - Dados de processo das unidades consumidoras de ág	ua na
refinaria rearranjados	75
Tabela 4.7 - Resultados da análise do passo 2 (estudo de caso)	76
Tabela 4.8 - Dados de processo das unidades consumidoras de água	após
deslocamento	77
Tabela 4.9 - Problema resultante (estudo de caso)	78
Tahela 4.10 - Características das correntes disponíveis para reuso	80

Tabela 4.11 - Comparativo entre as redes do estudo de caso após aplicação d
algoritmo8
Tabela 4.12 - Correlações de custos (adaptado de Mirre, 2007) 8
Tabela 4.13 - Correlações de custos dos processos de regeneração (adaptad
de Mirre, 2007)8
Tabela 4.14 - Custos de investimentos8
Tabela 4.15 - Custo anual operacional8
Tabela 4.16 - Custo anual total referente ao primeiro ano
Tabela 7.1 - Tabela de dados do problema10
Tabela 7.2 - Dados do problema para 3 operações e 3 componentes 11

## LISTA DE QUADROS

Quadro	2.1	-	Classificação	dos	trabalhos	quantos	aos	casos	abordad	os
(adapta	do de	De	elgado, 2008)							16
Quadro	2.2 -	Re	lação números	x tra	balhos					17

### LISTA DE ABREVIATURAS

AF - Água Fresca

AP – Água Pura

Cte - Constante

DAE - DAE, Departamento de Água e Esgoto de São Caetano do Sul

**DFA** – Diagrama de Fontes de Água

ER - Eficiência de Remoção

ETA - Estação de Tratamento de Águas

ETDI - Estação de Tratamento de Despejos Industriais

ONU - Organização das Nações Unidas

Op - Operação

RTM - Rede de Tranferência de Massa

SAO - Separador Águe e Óleo

TQ - Dreno de Óleo Cru

**UNEP –** United Nations Environment Programme

## SUMÁRIO

1 In	trodução	1
1.1	A Questão da Água	1
1.2	Motivação	5
1.3	Objetivo	6
2 Di	iagrama de Fontes de Água – DFA	7
2.1	Aspectos Introdutórios	7
2.2	Aspectos Teóricos	18
2.3	Problema Exemplo Unicontaminante (Belmonte, 2015)	21
2.4	Problema Exemplo Multicontaminante (Wang e Smith, 1994a)	34
3 O	Algoritmo Proposto	47
3.1	A Refinaria de Koppol et al. (2003)	47
3.2	Sistemas Regenerativos para Reuso de Correntes Hídricas	48
3.3	O algoritmo proposto	50
3.4	Teste do Algoritmo na Refinaria de Koppol et al. (2003)	53
4 Es	studo de Caso: Refinaria de Huang <i>et al.</i> (1999)	67
4.1	Refinaria	67
4.2	Estudo de Caso	74
4.3	Análise Econômica	87
5 C	onclusões e Sugestões	92
6 R	eferências Bibliográficas	95
7 Ap	pêndices	102
7.1	Tutorial MINEA	102
7.2	Exemplo de aplicação do MINEA	106
7.3	Proibição de reusos no MINEA	109
7.4	Múltiplas Fontes no MINEA	111
7.5	Regeneração no MINEA	113
7.6	Perda de vazão no MINEA	114
7.7	Restrição de vazão no MINEA	116
7.8 Múlt	Análise da possibilidade de deslocamento de concentrações – tiplos componentes	

## 1 Introdução

### 1.1 A Questão da Água

É inquestionável a importância da água para a sobrevivência do homem e dos demais seres vivos presentes no planeta Terra. Embora seja uma substância extremamente simples, a água é vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas. Além disso, ela constitui o meio sobre o qual se processam as mais importantes reações em nosso organismo, sendo essencial para permitir um adequado funcionamento de proteínas, enzimas, membranas, mitocôndrias e hormônios (Macedo, 2007). Além de exercer um papel vital para os seres vivos, segundo Scarlati (2013), a água é também um insumo imprescindível à produção e um recurso estratégico para o desenvolvimento econômico, movimentando a humanidade em todos os setores produtivos e níveis sociais.

Aproximadamente dois terços da Terra estão cobertos por água, porém, deste total, 97,5% correspondem à água salgada. Apenas 2,5% correspondem à quantidade de água doce disponível, sendo que, desta pequena fração, 68,9% encontram-se congelados na Antártica, no Ártico e em geleiras, 29,9% são de águas subterrâneas, 0,9% estão na umidade do solo, nos pântanos e nas geadas e apenas 0,3% estão em rios e lagos (Barros, 2005). Portanto, menos de 1% do volume de água de nosso planeta corresponde à água própria para consumo e de fácil acesso. Em virtude dos números apresentados, não é de se espantar que a Organização das Nações Unidas classifique este recurso natural como o "Petróleo do Século XXI" (Xavier, 2009).

Atualmente, a grande problemática enfrentada pela sociedade contemporânea com relação à água está atrelada à má distribuição do recurso pelo planeta. Na avaliação do Banco Mundial, a disponibilidade mínima de água para descaracterizar uma situação de estresse é de 2.000 m³/habitante/ano (Rebouças, 1999). Segundo Collares (2004), levando-se em consideração que, na época da publicação de seu trabalho, a população mundial girava em torno de 6,2 bilhões de habitantes e que a quantidade de água que cada indivíduo necessita, em média, para satisfazer suas necessidades básicas é de 250 L/dia de água, essa população levaria cerca de

180 anos para consumir o volume de água doce superficial disponível. Apesar da disponibilidade, a distribuição desigual dos recursos hídricos constitui um importante desafio, muitas vezes ainda sem solução. O Brasil, por exemplo, que possui 53% da água doce da América do Sul e 12% da água doce do mundo, o que representa, em média anual, 36.000 m³ por habitante, apresenta 80% desta água na Amazônia, onde vivem apenas 5% da população brasileira. Já no nordeste brasileiro, a realidade é bem diferente, uma vez que nesta região, um terço da população brasileira vive com apenas 3,3% da disponibilidade hídrica do país (Macedo, 2007). Em nível global, a distribuição desigual de água vem gerando cada vez mais conflitos entre países, uma vez que 95% do total de rios, das 263 bacias hidrográficas existentes, estão localizados no território de apenas 33 nações (UNEP, 2012).

Desde os primórdios da revolução industrial no século XVIII, tem-se observado transformações cada vez mais intensas e corriqueiras nas sociedades contemporâneas. Neste contexto, os recursos naturais vêm sendo amplamente utilizados em prol da satisfação das necessidades humanas. O uso intenso dos recursos naturais sem qualquer tipo de planejamento prévio tem provocado modificações irreparáveis aos ecossistemas e gerado grandes impactos ambientais. A negligência do ser humano em relação ao meio ambiente acarretou uma série de problemas, como a contaminação de solos e corpos hídricos, a deterioração de vegetações, a degradação progressiva da atmosfera terrestre e a escassez de recursos naturais (Scarlati, 2013). Dentre os problemas citados, a questão da contaminação dos corpos hídricos e a consequente falta de disponibilidade de água doce apresenta grande destaque no cenário mundial.

Toda água disponível no planeta integra o chamado Ciclo Hidrológico, no qual esta substância circula na atmosfera, superfície do solo e no subsolo, por meio dos eventos conhecidos por: precipitação, infiltração, escoamento superficial, escoamento subterrâneo, evaporação e evapotranspiração. Esse é o modelo pelo qual são representadas a interdependência e o movimento contínuo da água nas fases sólida, líquida e gasosa. Por muito tempo, o entendimento deste ciclo perpetuou a "crença" da disponibilidade infinita deste recurso natural (Collares, 2004). Por conta da aparente abundância de água

em nosso planeta, ela era utilizada de forma indiscriminada, em um cenário em que o crescimento industrial e econômico justificava as agressões ao meio-ambiente.

Como se pode observar na figura 1.1, a indústria e a agropecuária são os setores da economia que mais fazem uso do recurso natural água. Desta forma, o avanço do capitalismo e o crescimento exponencial da população global, trazendo consigo a ampliação das escalas produtivas e o surgimento de novas indústrias e a necessidade de se produzir mais alimentos respectivamente proporcionaram extremo acréscimo à demanda de água. Como consequência, a disponibilidade de água com qualidade para o ser humano começou a ser colocada em xeque.

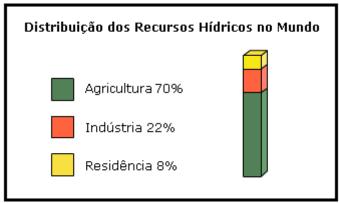


Figura 1.1 - Distribuição do consumo de água por setores no mundo Fonte: DAE, Departamento de Água e Esgoto de São Caetano do Sul.

A partir da década de 1960, os danos causados pela transformação indiscriminada da natureza em prol do desenvolvimento industrial/tecnológico começaram a ser notados pela humanidade, que iniciou um processo de questionamento acerca dos padrões de desenvolvimento do sistema produtivo. Neste contexto, surgiu a consciência da necessidade de se criar um novo modelo de interação entre a sociedade industrial e o meio ambiente que alinhasse desenvolvimento econômico e social com preservação ambiental.

Ainda no mesmo século, porém mais para o final, as instituições sociais começaram a absorver os novos valores ambientalistas e, desta forma, as ações de redução dos impactos ambientais se tornaram práticas institucionalizadas. A questão da escassez da água doce se tornou uma problemática expressiva no mundo e, diante desta situação, diversas medidas

passaram a ser tomadas, tanto por organizações governamentais, quanto por iniciativas privadas, a fim de contorná-la, ou, ao menos, amenizá-la. Ainda que em fase embrionária, a sociedade estava despertando para um estado de sustentabilidade. (Belmonte, 2015).

Em seu trabalho, Marques (2008) afirma que o estado de consciência ambiental para qual a sociedade contemporânea despertou, tem levado ao surgimento de normas ambientais como a resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente — CONAMA. Esta norma dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer as condições e os padrões de lançamento de efluentes nos corpos receptores, definindo condições limites para lançamento de efluentes nos corpos d'água. Durante muitos anos, não existiu por parte das indústrias a preocupação em caracterizar os efluentes gerados e em avaliar os danos ambientais causados pelo seu despejo. Entretanto, atualmente, a legislação em vigor e as penalidades decorrentes do seu não cumprimento têm feito com que as indústrias desenvolvam técnicas de monitoramento de seus efluentes.

Segundo informações disponibilizadas no "Relatório Mundial de Desenvolvimento de Água", divulgado em março de 2006, às vésperas do 4º Fórum Mundial de Água realizado no México, 20% da população mundial, algo cerca de 1,1 bilhões de pessoas, não tem acesso à água potável e que em torno de 40%, o equivalente a 2,6 bilhões, não se beneficiam de saneamento básico. Segundo Mirre (2007), os principais responsáveis por estes números alarmantes são a ineficiência de ações políticas, as alterações ambientais provocadas pelo homem e a escassez de recursos naturais. Neste contexto, a gestão dos recursos hídricos vem assumindo papel de destaque no cenário atual, estimulando a criação de estratégias que buscam a preservação, o reuso e a utilização racional do recurso água, contrapondo-se a ideia errônea de infinita disponibilidade de épocas passadas.

A degradação da qualidade da água, devido, principalmente, ao lançamento de esgotos não tratados nos rios que atravessam os centros urbanos, atinge níveis nunca imaginados no Brasil e no mundo. A Organização

das Nações Unidas, ONU, estima que mais da metade dos rios do mundo está poluída pelos despejos dos esgotos domésticos, efluentes industriais e agrotóxicos. A mesma organização estima ainda que, que nove de cada dez litros de esgoto nos países de terceiro mundo são lançados nos rios sem qualquer tipo de tratamento prévio (Rebouças, 2003). Diante desta questão do mau gerenciamento dos recursos hídricos, aliado à sua demanda exorbitante, bem como à problemática da sua má distribuição pela Terra, atualmente, o que se observa é a sua escassez. A água, em diversos países, não é um recurso de fácil acesso para toda a população; ela se tornou um recurso valioso e, por conta deste fato, diversas estratégias que visam o seu gerenciamento adequado têm sido realizadas.

#### 1.2 Motivação

A questão da água vem apresentando notoriedade crescente no cenário atual. Face aos problemas apresentados e à atual conjuntura dos recursos hídricos, as técnicas de reuso e conservação deste recurso natural têm se mostrado como importante ferramenta para a minimização da sua utilização, assim como da emissão de efluentes. Dentre as diversas técnicas encontradas na literatura, o Diagrama de Fontes de Água (DFA) é um procedimento algorítmico de fácil execução que vem apresentando resultados excelentes na geração de Redes de Transferência de Massa, minimizando o consumo de água primária de plantas industriais, bem como a geração de efluentes.

Apesar de bem disseminados, os procedimentos que objetivam o gerenciamento da água ainda apresentam algumas lacunas quando se trata da questão de multicontaminantes, principalmente no que tange a situações que contemplem regeneração diferenciada. Diante da infinidade de processos que envolvem mais de uma substância indesejada e da importância dos processos regenerativos em conjunto com a questão dos recursos hídricos, surgiu a motivação pela busca por um procedimento eficaz para contemplar este tipo de situação.

#### 1.3 Objetivo

Diante da importância do melhor gerenciamento dos recursos hídricos nos dias atuais e da lacuna existente quando se trata de técnicas voltadas para processos que envolvem multicontaminantes abordando regeneração diferenciada, esta dissertação tem por objetivo a proposta de um algoritmo eficaz, baseado na metodologia DFA, para contemplar a situação descrita.

Após a proposição do algoritmo, o mesmo é testado em um estudo de caso de uma refinaria da literatura apresentada originalmente por Huang *et al.* (1999). Portanto, a meta é propor um algoritmo para tornar a ferramenta DFA mais completa no que se refere à processos que envolvem mais de um contaminante e validar o algoritmo proposto por meio do teste em um estudo de caso.

## 2 Diagrama de Fontes de Água - DFA

O segundo capítulo do presente trabalho visa, por meio de uma revisão bibliográfica voltada para a ferramenta DFA, exibir trabalhos importantes que contribuíram para divulgação e consolidação da ferramenta. Embora não tenham sido compilados todos os estudos que envolvem a metodologia, por constarem os principais marcos na cronologia da mesma, o capítulo atende o seu objetivo de mostrar a lacuna existente na literatura quando se trata da técnica DFA aplicada a multicontaminantes abordando regeneração diferenciada, justificando a motivação do trabalho como um todo. Além disso, também é objetivo do capítulo familiarizar o leitor, por meio da resolução comentada de dois problemas exemplo (um unicontaminante e um multicontaminante), com a ferramenta em questão, haja visto que o algoritmo proposto foi desenvolvido para obtenção de Redes de Transferência de Massa (RTM) por meio da aplicação da ferramenta a processos que envolvem múltiplos contaminantes abordando regeneração e regeneração com reciclo.

## 2.1 Aspectos Introdutórios

O Diagrama de Fontes de Água (DFA) consiste em um procedimento algorítmico heurístico, baseado em equações de balanço material, caracterizado pelo mecanismo tipo fonte-sumidouro. Dentro de um processo que envolva a utilização de água, o método procura determinar a melhor combinação possível entre as correntes de efluentes aquosos com o objetivo de minimizar o consumo de água primária, bem como a geração de efluentes. A ferramenta fornece, simultaneamente, o consumo mínimo de água primária e a rede de transferência de massa correspondente; sua grande vantagem frente os métodos de programação matemática está na sua eficiência e na simplicidade dos cálculos envolvidos, que podem ser realizados manualmente. Em suma, segundo Pessoa (2008), o DFA é um procedimento para minimização do consumo de água em processos químicos.

O procedimento apresentado tem origem nos trabalhos de Castro *et al.* (1999) e Wang e Smith (1994a). Como uma evolução dos trabalhos dos autores citados, Gomes (2002) propôs o Diagrama de Fontes de Água - DFA (Water Source Diagram - WSD). Em sua proposta, a autora (Gomes, 2002)

considerou a presença de um e de múltiplos contaminantes e contemplou, ainda, situações com múltiplas fontes de água, operações com perda de água, regeneração com reuso e regeneração com reciclo. O algoritmo foi aplicado em casos uni e multicontaminantes e os resultados obtidos foram comparáveis a outras técnicas encontradas na literatura.

Dando continuidade aos estudos que envolvem a aplicação do DFA, Delgado (2003) estendeu a metodologia apresentada por Gomes (2002) para situações de regeneração diferenciada, isto é, regeneração específica de um determinado contaminante, em sistemas com múltiplos contaminantes. A autora utilizou dados de casos industriais e também aplicou algumas restrições como: operações com perda ou ganho de vazão, operações com vazão fixa, além de múltiplas fontes externas de água. Por meio da aplicação do procedimento foram obtidos os fluxogramas com redução da vazão para o tratamento de efluentes e consumo de água.

Um ano após a extensão do procedimento DFA por parte de Delgado (2003), Stelling (2004) contribuiu ainda mais para a ferramenta por meio da incorporação da variável temperatura à mesma. A incorporação desta variável fez com que, além da transferência de massa, fosse considerado o processo de troca térmica entre as correntes tratadas. Desta forma, um método de síntese combinada de redes de equipamentos de transferência de massa e de trocadores de calor foi proposto, no qual o custo operacional global do sistema é o alvo a ser reduzido.

Buscando fazer uma comparação entre a eficiência de processos de regeneração centralizada e distribuída aplicada a efluentes de uma refinaria de petróleo, Magalhães (2005) fez uso da ferramenta DFA para concluir seu estudo. O autor observou que, tanto para o consumo de água fresca como para o custo total, a regeneração centralizada apresentou resultados superiores, alcançando, inclusive, situações próximas ao descarte zero de efluentes. Ainda neste mesmo ano, Cunha e colaboradores (2005) aplicaram a metodologia DFA, abordando o caso de máximo reuso, em uma refinaria de petróleo contemplando situações uni e multicontaminantes.

Húngaro (2005) desenvolveu um procedimento para minimizar as vazões de efluentes enviadas para tratamento. A grande contribuição do trabalho está na seleção na seleção e na escolha da sequência de tratamento para um conjunto de correntes de efluentes, no qual as restrições dos tratamentos foram dadas pelas concentrações máximas e pelas vazões requeridas. Em seu trabalho o autor não contemplou cenários de decisão orientados pela estimativa do custo de tratamento em função da vazão do efluente. O procedimento foi aplicado a quatro exemplos da literatura e a um efluente real de um laboratório de pesquisa. O algoritmo gerou a menor vazão para o tratamento distribuído, relativamente à configuração centralizada.

No ano seguinte, Higa e Penha (2006) e Mirre e colaboradores (2006) também aplicaram a metodologia do DFA para processos de refino de óleo envolvendo mais de uma substância indesejada nas correntes de processo. Por meio dos resultados obtidos, os autores ratificaram a eficiência da metodologia na minimização do consumo de água primária, bem como na redução dos custos totais.

O ano de 2007 foi um grande ano para a ferramenta DFA. Neste ano, importantes trabalhos envolvendo o procedimento foram compartilhados com a comunidade científica, com especial atenção para o trabalho de Gomes (2007), que deu grande visibilidade da ferramenta para a comunidade internacional. Mirre (2007) aplicou o método na definição da meta de consumo mínimo de água de processo para o caso de uma refinaria de petróleo. Contemplando situações de reuso e/ou reciclo, o autor gerou diversos cenários que incluíam, também, os processos regenerativos. Além disso, a influência de uma estação de tratamento de efluentes atuando na restauração da qualidade tanto do efluente final, como também das correntes intermediárias de processo teve sua importância estudada. As alternativas apresentadas por Mirre (2007) se mostraram bastante promissoras, levando а configurações de reaproveitamento de correntes e apresentando cenários com cerca de 20% de redução nos custos totais.

Delgado et al. (2007), abordando condição de máximo reuso e contemplando sistemas multicontaminantes, aplicaram o DFA na síntese de

redes de transferência de massa em sistemas com múltiplos contaminantes. Empregaram-se dados de quatro diferentes exemplos da literatura e os resultados obtidos foram muito satisfatórios. O procedimento se beneficia da realização oportuna de cálculos manuais, de grande utilidade para engenheiros de processos que, além de minimizar o uso de fontes externas para o máximo reuso, gera o fluxograma e um conjunto de informações que podem ser usadas para estimar o custo de sistemas distribuídos de efluentes.

A eficiência do DFA em processos batelada foi demonstrada por Immich et al. (2007). Uma vez que a ferramenta foi originalmente desenvolvida para processos em regime permanente, os autores adaptaram o método para que fosse possível sua abordagem em situações em que a variável tempo deve ser levada em consideração, isto é, para regimes não permanentes. Os resultados obtidos no estudo de caso de uma planta de defensivos agrícolas foram comparados aos apresentados pela literatura e a comparação evidenciou a força da ferramenta DFA em virtude da sua simplicidade de aplicação.

Ainda no mesmo ano, Santos (2007), buscando atender à sugestão de Gomes (2002) que propôs a inclusão de procedimento automático com objetivo de agilizar os cálculos envolvidos na aplicação da metodologia DFA, desenvolveu um programa computacional em base Microsoft Excel<sup>®</sup> chamado MINEA (Minimização de Efluentes Aquosos).

No ano seguinte, Marques (2008) aplicou o DFA em estudos de caso de quatro tipos de indústrias: papel e celulose, alimentos (sucos cítricos), têxtil e petroquímica. Em seu trabalho, as opções de máximo reuso, de regeneração com reuso e de regeneração com reciclo foram analisadas pela autora. Em todos os casos estudados, as reduções de consumo de água primária e de custos foram significativas, ratificando a força da ferramenta DFA.

Melo (2008), em virtude do grande impacto ambiental provocado pela indústria têxtil, uma indústria de grande potencial poluidor, procurou reduzir o volume de efluentes por meio do reuso direto ou de processos de purificação sem alterar a qualidade do produto final. Com dados de quatro indústrias catarinenses do ramo, a autora desenvolveu uma metodologia baseada na ferramenta DFA, que visava à redução do consumo de água industrial, por

meio de uma estratégia de reuso dos efluentes provenientes da lavanderia têxtil. O modelo proposto para a simulação do lavador contínuo mostrou-se eficaz na racionalização de água de processos. Para visualização dos resultados das simulações, implementou-se um programa em ambiente MatLab.

Ainda em 2008, Delgado (2008) desenvolveu algoritmos com base na metodologia DFA para a síntese de sistemas de regeneração diferenciada, bem como de sistemas de tratamento final distribuído do efluente. Em seu trabalho, além de determinar uma sequência de técnicas de tratamento (síntese do sistema de regeneração), a autora procurou minimizar a vazão de consumo de água e de efluente gerado. Os algoritmos foram aplicados a diversos exemplos da literatura e os resultados obtidos foram satisfatórios, com custos similares, ou até mesmo inferiores aos encontrados na literatura.

Estudos que buscam a minimização do consumo de água e da geração de efluentes podem ser encontrados com facilidade na literatura, principalmente os baseados em técnicas de programação matemática envolvendo problemas multicomponentes. A grande complexidade destes problemas, explicados pela natureza combinatorial que eles estão inseridos, faz com que a implementação matemática dos mesmos solicite um esforço computacional muito grande. Metodologias baseadas na análise pinch e em regras heurísticas, por mais que não garantam a obtenção do ponto ótimo, quando associadas com um desenvolvimento de regras evolutivas, caminham em direção a este ponto. Apesar de não se poder garantir o ponto ótimo, a obtenção de um resultado bem similar de maneira menos complexa, envolvendo cálculos mais simples se caracterizam como vantagens frente à programação matemática.

A ferramenta DFA apresenta grande eficácia na orientação e na tomada de decisões relacionadas à busca por estratégias de gerenciamento dos recursos hídricos que se traduzam na minimização do consumo do mesmo em processos reais, por meio do reuso com, ou sem, processos regenerativos. Apesar da ferramenta não garantir um ótimo global, suas respostas podem ser utilizadas como ponto de partida para soluções mais elaboradas.

Partindo deste princípio, Xavier (2009) constatou que a associação do DFA com programas de otimização se trata de uma boa estratégia na busca por pontos de mínimo custo e de soluções refinadas. O autor aplicou a ferramenta DFA em três estudos de caso com o intuito de minimizar a geração de efluentes, bem como o custo total da rede. Para aprimorar os resultados obtidos por meio da metodologia DFA, Xavier (2009) utilizou estes resultados como "chute inicial" para um algoritmo de programação não linear implementado no software GAMS, levando a soluções mais elaboradas.

Souza et al. (2009) aplicaram a metodologia DFA na otimização da rede de água de uma refinaria. O método foi testado em um estudo de caso multicontaminantes onde se considerou casos de máximo reuso, tratamento centralizado ("end-of-pipe") e regeneração diferenciada. As vazões e os custos obtidos como resultados pelos autores foram comparados com os dados extraídos do exemplo estudado.

Ainda em 2009, Kumaraprasad e Muthukumar desenvolveram um novo procedimento denominado WAMEN (Water Allocation and Mass Exchange Network), que surgiu da união do método DFA com modelos de rede/sistemas de distribuição de efluentes, reunindo características de ambas ferramentas. O modelo proposto pelos autores é capaz de fornecer as redes de distribuição e tratamento de água e de transferência de massa e o seu objetivo, assim como o do DFA, é reduzir custos e melhor gerenciar os resursos hídricos. Para consolidar a ferramenta, os autores aplicaram o WAMEN em alguns exemplos multi-contaminantes da literatura e obtiveram reduções do consumo de água limpa acima de 70%.

Um ano após o desenvolvimento do procedimento WAMEN, em 2010, Karthick et al. (2010) utilizaram o procedimento para síntese de redes de transferência de massa e de distribuição de efluentes, objetivando uma melhor gerência do recurso água. A síntese das redes foram decompostas em duas etapas principais: (1) síntese de uma proposta de rede inicial com ferramentas gráficas simples e representação da mesma no espaço de estados; (2) considerando a representação de espaço de estados como um ponto de partida, otimização da rede por meio de um problema de programação não

linear inteira mista, MINLP. A metodologia proposta foi utilizada para geração de uma rede de águas residuais em conjunto com uma rede de transferência de massa para um processo de refinaria de petróleo, a fim de demonstrar o poder da ferramenta.

Ainda no mesmo ano, por conta da carga orgânica elevada e presença de compostos químicos tóxicos capazes de causar significativos impactos ao meio ambiente, Souza et al. (2010) trabalharam na busca pela redução do volume de efluentes gerados da indústria têxtil, por meio de reutilização direta ou por meio de processos de purificação sem afetar a qualidade do produto final. O DFA foi a ferramenta na qual a metodologia proposta pelos autores estava baseada. Esta metodologia foi aplicada em um estudo de caso obtendo redução de 64% do volume de efluente gerado em relação ao cenário original.

Em 2011, Calixto (2011) apresentou o conceito macroestrutural *Total Site*, desenvolvido para processos que envolvem grandes números de operações e contaminantes. Em casos de grandes proporções, a estratégia de deslocamento de intervalo de concentrações por meio de relações de transferência de massa em função de contaminantes e operações referência para que se possa aplicar o DFA sem violar limites de concentração de entrada e saída de uma determinada operação pode não ser eficaz. Com o intuito de contornar este problema, o autor apresentou uma nova abordagem que consiste na divisão do problema, ou superestrutura, em subestruturas compostas por um determinado conjunto de operações. Para cada subestrutura, define-se um contaminante e uma operação referências e, em seguida, aplica-se o DFA em cada sub-bloco com base nas referências adotadas. Ao final da aplicação da ferramenta em todas as partes que integram o mesmo, o resultado é migrado para a superestrutura.

Em 2012 Gomes *et al.* (2012) publicaram um artigo acerca da metodologia DFA para processos que envolvem multicontaminantes. O trabalho detalha a abordagem que deve ser realizada para aplicar a ferramenta DFA em problemas que envolvem mais de um contaminante. Apesar da abordagem já ter sido utilizada em trabalhos anteriores, o procedimento proposto foi testado em diferentes exemplos encontrados na literatura e os

resultados obtidos foram confrontados, ratificando a boa performance do DFA na busca por estratégias de minimização do consumo de água.

Naice (2015), com o intuito de aprimorar o uso do DFA, desenvolveu um software orientado a objeto, denominado MINEA 2.0, baseado no algoritmo para o caso de máximo reuso em linguagem C# da plataforma .NET. Esta orientação permitiu uma construção componentizada, favorecendo futuras evoluções do programa. Uma das motivações do trabalho foi incompatibilidade do software MINEA elaborado por Santos (2007) com algumas versões de Excel®, apresentando instabilidades intermitentes durante sua execução e as limitações quando se fazia necessário a elaboração de cálculos mais complexos ou quando o volume de informações tornava-se muito elevado. O novo software foi testado em alguns estudos de caso da literatura e os resultados encontrados foram condizentes com a execução manual, indicando que o MINEA 2.0 apresenta boa corretude funcional..

Apesar desta revisão da literatura ter sido direcionada totalmente à ferramenta DFA, uma pesquisa voltada para trabalhos que buscam a minimização dos recursos hídricos revela a menor proporção desta ferramenta, ainda em fase de "maturação", frente às técnicas de programação matemática. Segundo Mirre (2007), a literatura apresenta diversos trabalhos que focam a minimização dos recursos hídricos através de metodologias criadas pelo desenvolvimento da Integração de Processos. A maioria desses estudos aborda técnicas de programação matemática, principalmente quando são analisados sistemas com múltiplos contaminantes. O mapeamento da superestrutura, descortinando todas as alternativas possíveis em busca de uma configuração ótima e com o menor consumo de água, traduz-se em um esforço de implementação matemática muito grande, caracterizado pela complexidade da natureza combinatorial do problema. Por outro lado, as metodologias sistemáticas, baseadas na análise *pinch* e em regras heurísticas, não garantem a obtenção do ponto ótimo; porém, o seu emprego, acompanhado do desenvolvimento de regras evolutivas, pode conduzir a soluções na direção do ótimo com mais simplicidade e facilidade de cálculos, constituindo uma vantagem frente à programação matemática. A despeito disso, ainda há uma lacuna que desperta para a grande necessidade de se aperfeiçoar a classe dos procedimentos algorítmicos quando se faz presente a consideração de sistemas multicomponentes.

Grande parte dos trabalhos citados nesta revisão também foi estudada por Delgado (2008). Em seu trabalho, a autora construiu um quadro com o intuito de mostrar ao leitor esta lacuna. Uma vez que esta revisão bibliográfica teve o propósito de tornar evidente este espaço que falta ser preenchido, justificando o objetivo principal do trabalho (a proposição de um algoritmo para aplicação do DFA para casos multicontaminantes abordando regeneração diferenciada, o quadro de Delgado (2008) foi atualizado e o resultado é exibido a seguir – quadro 2.1. O quadro 2.2 relaciona números (quadro 2.1) e trabalhos.

Quadro 2.1 - Classificação dos trabalhos quantos aos casos abordados (adaptado de Delgado, 2008)

			2.1 - Ciassilicação dos trabalho		<del></del>	aptade de Pelgad	
Trabalho	Reuso	Maximo Reuso	Reuso + Reciclo Local (Vazão Fixa), Reuso e Perda de Vazão	Regeneração e Reuso	Regeneração e Reciclo	Regeneração Diferenciada	Tratamento Distribuído de Efluente (TDE)
1		Χ					Χ
2	Χ			X	X		
3		Χ		X	X		
4			X	X			
5				X			
6				X			
7	Χ	Χ		X			
8	Χ	Χ					
9	Χ	Χ					
10	Χ	Χ		X			
11	Χ	Χ	Χ	X	X		
12	Χ	Χ					
13	Χ	Χ	X	X	Х	X	
14							Χ
15				X		X	Χ
16	Χ	Χ					
17	Χ	Χ	Χ	X			
18				X			
19		Χ	Χ	X	X		
20	Χ	Χ					
21	Χ	Χ	X	X	X		
22	Χ	Χ				X	Χ
23	Χ	Χ				X	
24	Χ	Χ					Х
25	Χ	Χ					Χ
26	Χ			X	X		
27		Χ	X				
28	Χ	Χ	X				
29	Χ	Χ	X				

Quadro 2.2 - Relação números x trabalhos

Número	Trabalho	
1	EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1989)	
2	WANG e SMITH (1994a)	
3	WANG e SMITH (1995)	
4	OLESEN e POLEY (1997)	
5	KUO e SMITH (1998)	
6	EL-HALWAGI e NOUREADIN (1999)	
7	CASTRO <i>et al.</i> (1999)	
8	GÓMEZ et al. (2000)	
9	FENG e SEIDER (2001)	
10	DUNN e WENZEL (2001a)	
11	GOMES (2002)	
12	WANG et al.(2003)	
13	DELGADO (2003)	
14	` '	
<b>15</b> MAGALHÃES (2005)		
16	16 CUNHA et al. (2005)	
17	HIGA e PENHA (2006)	
18	FENG <i>et al.</i> (2007)	
19	SANTOS (2007)	
20	DELGADO et al. (2007)	
21	MARQUES (2008)	
22	DELGADO (2008)	
23	SOUZA et al. (2009)	
24	KUMARAPRASAD e MUTHUKUMAR (2009)	
25	KARTHICK et al. (2010)	
26	SOUZA et al. (2010)	
27	CALIXTO (2011)	
28	GOMES <i>et al.</i> (2012)	
29	CALIXTO <i>et al.</i> (2015)	

Apesar de robusta e bem consolidada, ainda existem oportunidades para tornar a ferramenta DFA mais completa, principalmente quando analisados sistemas multicomponentes. Esta revisão teve o propósito de mostrar ao leitor estes *gaps*, justificando o objetivo principal do trabalho – a proposição de um algoritmo para aplicação do DFA para casos multicontaminantes abordando regeneração diferenciada.

#### 2.2 Aspectos Teóricos

A metodologia DFA segue um conjunto de regras heurísticas cujo objetivo é atender a transferência de massa de todas as operações consumidoras de água envolvidas no problema em cada intervalo de concentração definido. A ideia é que esta carga mássica seja transferida, preferencialmente, com a reutilização de efluentes provenientes de outras operações. Seguindo-se esta conduta, reduz-se o consumo de água limpa e a geração de efluentes por parte da indústria estudada.

No algoritmo DFA, os equipamentos em que se dão as operações consumidoras de água no problema em questão são tratados como equipamentos de transferência de massa. Nestas operações, a água é considerada o agente extrator responsável pela remoção dos contaminantes presentes nas correntes de processo. A figura 2.1, ilustra a situação que acabou de ser descrita.

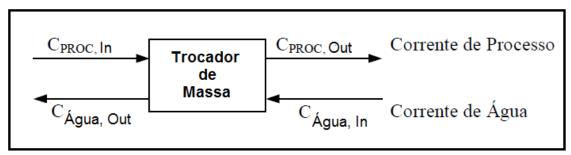


Figura 2.1 - Equipamento de Transferência de Massa

Neste fenômeno de transferência de massa, o agente extrator, água, entra com uma determinada carga de contaminantes e deixa o equipamento com carga maior em virtude da remoção dos contaminantes presentes na corrente de processo.

O objetivo é garantir a remoção dos contaminantes presentes nas correntes de processo com o menor consumo de água primária possível e gerando-se menores quantidades de efluentes. A fim de se atender a este objetivo, sem que se façam grandes mudanças na estrutura do processo, três soluções se mostram viáveis: o reuso, a regeneração com reuso e a regeneração com reciclo.

- Reuso: o efluente de uma operação, desde que dentro de níveis aceitáveis de concentração de contaminantes, é reutilizado em outra sem nenhuma espécie de tratamento prévio (figura 2.2.a);
- Regeneração com reuso: o efluente de uma ou mais operações são submetidos a uma etapa de tratamento de forma a viabilizar o reuso nas demais operações (figura 2.2.b);
- Regeneração com reciclo: o efluente de uma determinada operação é submetido a tratamento para remoção de contaminantes, possibilitando a sua reutilização em outras operações e também na própria operação (figura 2.2.c).

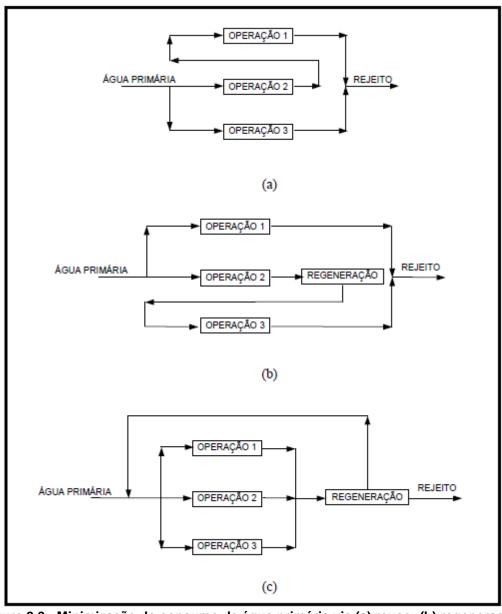


Figura 2.2 - Minimização do consumo de água primária via (a) reuso; (b) regeneração com reuso; (c) regeneração com reciclo (Gomes, 2002)

É importante ter consciência da diferença entre a regeneração com reuso e a regeneração com reciclo em casos em que mais de um contaminante é considerado. O reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na etapa de regeneração, o que não ocorre no caso de reuso.

No algoritmo DFA, a taxa de transferência de massa dos contaminantes é considerada constante e obedece a uma lei de transferência de massa nas operações. A carga transferida entre as correntes (ΔM) pode ser determinada através do balanço de massa em relação ao contaminante, conforme a equação 2.1:

$$\Delta M(g/h) = f(t/h).[Cout (ppm) - Cin(ppm)]$$
(2.1)

onde  $\Delta M$  é a carga mássica transferida, f é a vazão de água utilizada e  $\Delta C$ , isto é, a diferença entre  $C_{out}$  e  $C_{in}$  é a variação da concentração da água utilizada.

Considerando-se um  $\Delta M$  constante, pode-se concluir, ao se analisar a equação 2.1, que a maximização do  $\Delta C$  leva à mínima vazão de água necessária para garantir a transferência de massa da operação. Desta forma, ao se trabalhar com a maior concentração de saída permitida, isto é, Coutlim, garante-se uma maior diferença de concentrações, diminuindo o consumo de água. Estas concentrações limites são definidas por fatores como: solubilidade máxima do contaminante, limite de corrosão, limite de deposição, entre outros. Além disso, é importante notar também que quanto mais livre de contaminantes estiver a corrente de água que alimenta o equipamento, maior será o  $\Delta C$ . Entretanto, como discutido, a ideia é minimizar o consumo de água primária e a geração de efluentes. Sendo assim, torna-se extremamente interessante se trabalhar com a corrente de água mais "suja" que pode alimentar a operação, pois desta forma, garante-se que não se está consumindo água primária e nem se gerando mais efluentes. A concentração limite de entrada das operações, C<sub>in.lim</sub>, é o que rege o reuso do efluente de determinada operação nas demais. Portanto, o algoritmo DFA busca trabalhar com os limites de concentração de entrada e saída das operações que consomem água.

A fim de proporcionar um maior entendimento acerca do algoritmo proposto com base na metodologia DFA, é importante entender como a ferramenta funciona. Para isto, um problema exemplo unicontaminante analisado sob a ótica de máximo reuso, resolvido passo a passo, retirado do trabalho de Belmonte (2015) será exposto. Além disso, uma vez que o algoritmo proposto foi desenvolvido para processos que envolvem correntes com múltiplos contaminantes, um problema exemplo multicontaminate proveniente do trabalho de Wang e Smith (1994a) será abordado para que o leitor se familiarize com a estratégia de deslocamento de intervalo de concentrações por meio de relações de transferência de massa em função de contaminantes e operações referência, permitindo a aplicação do DFA.

Uma vez que este trabalho não tem por objetivo desenvolver a expertise do leitor em relação à ferramenta utilizada, caso os problemas tratados não sejam suficientes para um entendimento completo da metodologia, maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de Gomes *et al.* (2007), onde, para o caso unicontaminante, cada tipo de restrição (vazão fixa, múltiplas fontes de água, ganhos e perdas de vazão) é demonstrada separadamente. No caso de múltiplos contaminantes, pode-se consultar o trabalho de Gomes *et al.* (2012).

#### 2.3 Problema Exemplo Unicontaminante (Belmonte, 2015)

A tabela 2.1 reúne informações de dados limites das operações consumidoras de água no problema exemplo tratado.

Tabela 2.1 - Dados limites das operações consumidoras de água (Belmonte,2015)

Operação	Massa de Contaminante (kg/h)	C <sub>IN, max</sub> (ppm)	C <sub>OUT, max</sub> (ppm)	Vazão limite (t/h)
1	6	0	150	40
2	14	100	800	20
3	24	700	1000	80

Para se dar início à resolução do problema, a apresentação de alguns dados extras é imprescindível para seu entendimento. Trata-se de um problema unicontaminante, com uma única fonte externa de água a zero ppm e cujo o consumo de água primária pela rede original é de 81,5 t/h, como pode ser visto na figura 2.3.

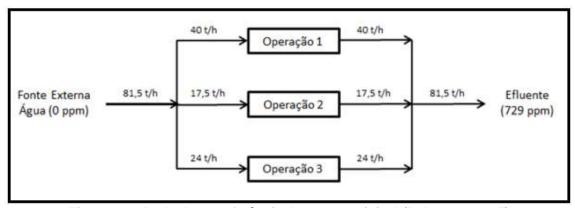


Figura 2.3 - Rede de transferência de massa original (Belmonte, 2015)

# Resolução

Etapa 1: construção do DFA e seus intervalos de concentração

Os intervalos de concentração que devem constar no DFA são determinados pelas concentrações de entrada e saída das operações consumidoras de água. Além disso, as concentrações de fonte externas de água disponíveis na planta também devem ser consideradas na construção do diagrama. Graficamente, os intervalos são definidos pelas concentrações, que são representadas por linhas verticais, como pode ser visto na figura 2.4.

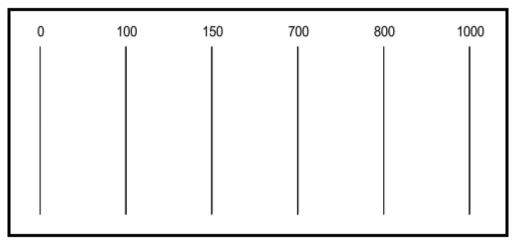


Figura 2.4 - Representação inicial do DFA

Caso o problema apresentasse a restrição de múltiplas fontes de água, como outra fonte externa a 25 ppm por exemplo, na representação inicial do DFA deveria constar mais uma linha vertical referente a esta concentração entre as linha 0 e 100.

### Etapa 2: identificação das operações no DFA

As operações são representadas por setas transversais às linhas de concentração. A seta de uma determinada operação se origina em seu valor de concentração de entrada e termina em seu valor de concentração de saída. A fim de facilitar o reconhecimento da operação, cada seta é identificada com o número da operação que ela representa.

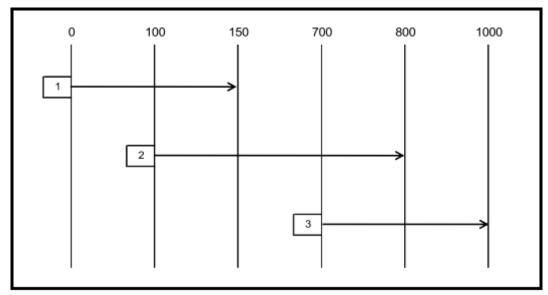


Figura 2.5 - Identificação das operações no DFA

Recomenda-se, a fim de se facilitar a utilização do método, que as operações sejam alocadas em ordem crescente de concentração de entrada. Dessa forma, caso a operação 3, por exemplo, apresentasse concentração de entrada igual a 75 ppm, a linha que representa 700 ppm não existiria, uma linha representando aquela concentração deveria constar no diagrama e a operação 3 seria alocada entre as operações 1 e 2.

# **Etapa 3**: determinação da quantidade de massa transferida por intervalo

O procedimento para se determinar a quantidade de massa transferida por intervalo será exibido apenas para a operação 1. Para as demais operações, o cálculo a ser feito é rigorosamente o mesmo, levando-se em consideração os respectivos dados referentes a cada uma delas.

Para se determinar esta quantidade, deve-se recorrer aos dados limites contidos na tabela de oportunidades (tabela 2.1) e à equação do balanço de massa (equação 2.1). Uma vez determinados o valor das massas trocadas por

intervalo, os mesmos são representados no DFA, expressos em Kg/h, em cima das setas da operação e no canto direito do intervalo, como pode ser visto na figura 2.6.

Operação 1 – Intervalo de 0 a 100 ppm:

$$\Delta m = \frac{40.(100 - 0)}{1000} = 4 \, Kg/h$$

• Operação 1 – Intervalo de 100 a 150 ppm:

$$\Delta m = \frac{40.(150 - 100)}{1000} = 2 \, Kg/h$$

É interessante ter em mente que a soma das massas trocadas por intervalo deve ser igual à massa total transferida na operação. Dessa forma, caso o somatório seja diferente do valor exibido na tabela de oportunidades, certamente alguma parte do procedimento foi realizada de maneira equivocada, ou o dado de massa total transferida contido na tabela de oportunidades está errado.

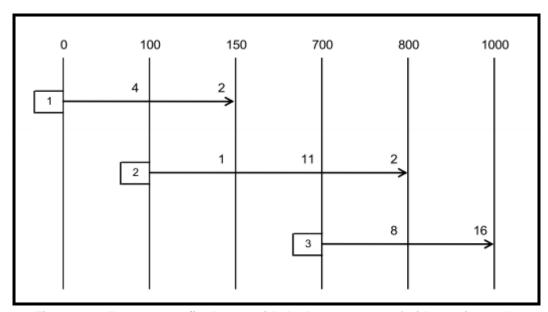


Figura 2.6 - Representação da quantidade de massa transferida por intervalo

Etapa 4: determinação do consumo de fontes de água

Uma vez definidos os intervalos de concentração, alocadas as operações e determinadas as quantidades de massa trocadas por intervalo, o diagrama se encontra preparado para ser utilizado como ferramenta de

alocação de fontes de água. Nesta etapa, algumas regras que direcionam a tomada de decisão de quais fontes de água alocar para cada intervalo de uma dada operação devem ser seguidas.

- Regra 1: a prioridade de uma fonte interna é sempre alimentar o intervalo seguinte da mesma operação;
- Regra 2: somente usar fonte externa quando n\u00e3o houver fonte interna dispon\u00edvel;
- Regra 3: priorizar o uso da fonte de água com maior concentração de contaminantes;
- Regra 4: para uma dada operação, a fonte utilizada em certo intervalo deve assimilar a quantidade de massa a ser transferida neste intervalo.

As fontes de água de cada intervalo devem ser alocadas de acordo com as regras supracitadas e a vazão que alimenta cada um deles é determinada por meio do quociente entre a massa a ser transferida,  $\Delta M$ , e o  $\Delta C$  (diferença entre as concentrações de saída do intervalo e da qualidade da água que o alimenta), equação 2.2.

$$f(t/h) = \frac{1000. \Delta M(Kg/h)}{(Cout(ppm) - Cin(ppm))}$$
(2.2)

O procedimento a ser realizado será apresentado em forma sequencial e ilustrado nas figuras 2.7 a 2.13. Nas imagens apresentadas, as fontes alocadas para cada intervalo são identificadas por  $f_e$  (fonte externa), ou por  $R_n$  (reuso n), onde n varia de 1 a 3. Além disso, os valores de vazão determinados para absorver a massa a ser transferida em um determinado intervalo são representados acima das setas no canto esquerdo do respectivo intervalo.

Operação 1 – Intervalo de 0 a 100 ppm:

Para este intervalo, a única fonte de água disponível é a fonte externa. A vazão de água a 0ppm requerida para garantir a transferência de 4kg/h de contaminante é determinada pela equação 2.2, conforme mostrado abaixo:

$$f(t/h) = \frac{1000.4}{(100-0)} = 40 t/h$$

Operação 1 – Intervalo de 100 a 150 ppm:

Para o segundo intervalo da operação 1, as fontes disponíveis são as 40 t/h a 100 ppm provenientes do intervalo primeiro e a fonte externa. Seguindo-se a recomendação da regra 1, tem-se que a prioridade é a utilização da fonte interna. O cálculo da vazão necessária desta fonte é apresentado abaixo:

$$f(t/h) = \frac{1000.2}{(150 - 100)} = 40 t/h$$

Após determinadas as fontes de água da primeira operação, o DFA parcial para o problema proposto se configura como apresentado na figura 2.7

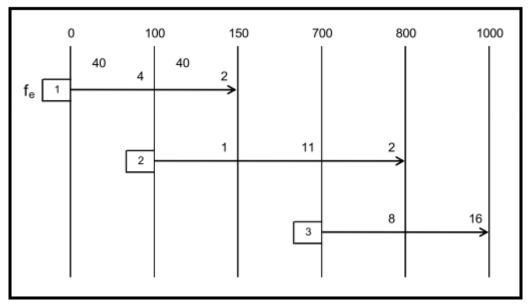


Figura 2.7 - DFA parcial (operação 1)

Operação 2 – Intervalo de 100 a 150 ppm:

Analisando-se o DFA parcial, figura 2.7, percebe-se que as fontes de água disponíveis são a externa e a interna proveniente da operação 1 (40 t/h a 150 ppm). Entretanto, apenas a externa pode alimentar o intervalo em questão, uma vez que este requer concentração de entrada de até 100 ppm e a fonte interna disponível tem qualidade pior do que esta (150 ppm). A quantidade de água necessária para garantir a absorção de toda massa do intervalo é determinada a seguir.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 1}{(150 - 0)} = 6,67 t/h$$

Alocando-se esta fonte de água para o intervalo em questão, o DFA apresenta o aspecto exibido na figura 2.8.

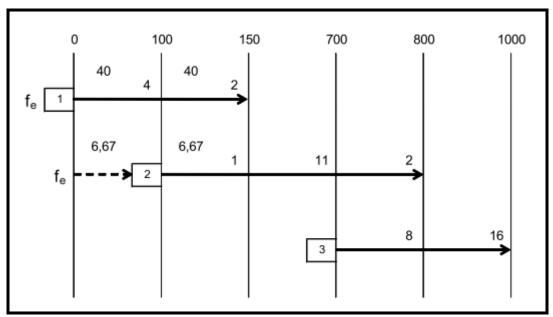


Figura 2.8 - DFA parcial (operação 2 – intervalo de 100 a 150 ppm)

Operação 2 – Intervalo de 150 a 700 ppm:

Fontes disponíveis: 6,67 t/h a 150 ppm provenientes da própria operação, 40 t/h a 150 ppm provindas da operação 1 e fonte externa. Mais uma vez, seguindo-se a recomendação da regra 1, a prioridade é utilizar as 6,67 t/h provenientes da própria operação.

O cálculo da vazão requisitada desta fonte é apresentado a seguir:

$$f(t/h) = \frac{1000.11}{(700 - 150)} = 20 t/h$$

As 6,67 t/h não são suficientes para garantir a transferência de massa do intervalo estudado. Dessa forma, o efluente da operação 1 será parcialmente reutilizado neste intervalo da operação 2 para que se obtenha a vazão requisitada pelo mesmo e o DFA parcial é exibido na figura 2.9. Caso a operação 1 não fosse capaz de complementar a vazão requisitada pelo

segundo intervalo da operação 2, dever-se-ia recorrer à fonte externa de forma a garantir que toda carga de contaminante fosse removida.

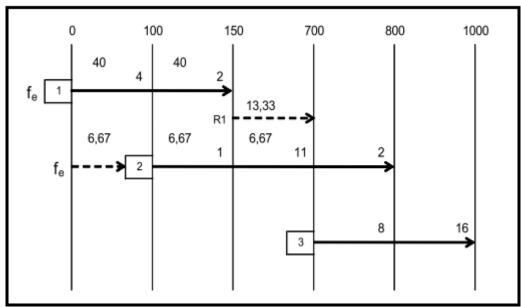


Figura 2.9 - DFA parcial (operação 2 – intervalo de 150 a 700 ppm)

• Operação 2 – Intervalo de 700 a 800 ppm:

O último intervalo da operação 2 tem como fontes as 20 t/h a 700 ppm provenientes da própria operação, as 26,67 t/h a 150 ppm remanescentes da operação 1 e a fonte externa. Seguindo-se a regra 1, a prioridade de utilização é das 20 t/h provindas da própria operação. A vazão necessária é calculada e o DFA parcial incluindo as operações 1 e 2 é exibido na figura 2.10.

$$f(t/h) = \frac{1000.2}{(800 - 700)} = 20 t/h$$

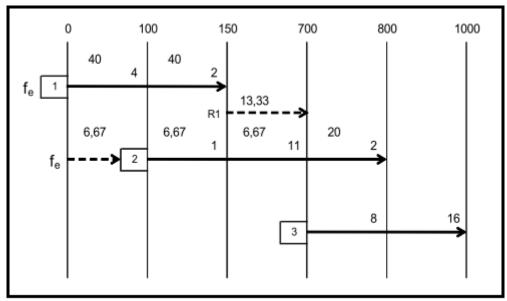


Figura 2.10 - DFA parcial (operações 1 e 2)

Operação 3 – Intervalo de 700 a 800 ppm:

As fontes de água disponíveis para o primeiro intervalo da operação 3 são as 26,67 t/h a 150 ppm remanescentes da operação 1, as 20 t/h a 800 ppm provenientes da operação 2 e a fonte externa. Seguindo-se a recomendação da regra 2, tem-se que as fontes internas são prioridades. Uma vez que o intervalo estudado requer uma fonte de água com concentração até 700 ppm, embora o efluente da operação 2 seja menos nobre que o efluente remanescente de 1, ele não pode alimentar a operação 3 neste intervalo, como sugere a regra terceira. Dessa forma, a prioridade de utilização neste caso é do efluente 1 e a vazão necessária é calculada a seguir.

$$f(t/h) = \frac{1000.8}{(800 - 150)} = 12.3 t/h$$

A vazão do efluente remanescente da operação 1 demandada pelo intervalo estudado foi menor do que a disponibilidade. Sendo assim, a necessidade de se recorrer à fonte externa para garantir a remoção completa da carga de contaminantes não existiu.

O resultado parcial do DFA até o presente momento é apresentado na figura 2.11.

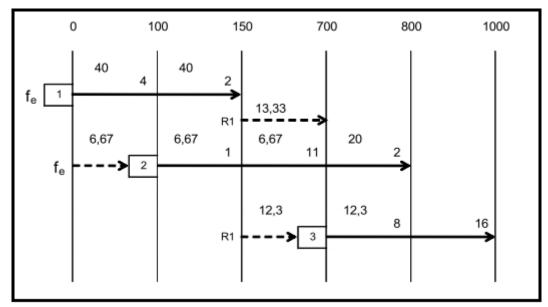


Figura 2.11 - DFA parcial (operação 3 - intervalo de 700a 800 ppm)

• Operação 3 – Intervalo de 800 a 1000 ppm:

Fontes disponíveis: 12,3 t/h a 800 ppm provenientes da própria operação, 14,37 t/h a 150 ppm remanescentes da operação 1, 20 t/h a 800 ppm provenientes da operação 2 e fonte externa. Seguindo-se a recomendação da regra 1, tem-se que a fonte proveniente da própria operação é de uso prioritário.

$$f(t/h) = \frac{1000.16}{(1000 - 800)} = 80 t/h$$

Das 80 t/h a 800 ppm requisitadas pelo intervalo em estudo, tem-se que apenas 32,3 t/h (12,3 t/h provenientes da própria operação 3 e as 20 t/h provenientes da operação 2) estão disponíveis, o que representa 40,375% do total. Uma vez que a lei de transferência de massa que rege o problema é linear, tem-se que apenas 40,375% da massa total foi removida. Dessa forma, ainda é necessário que se removam 9,54 kg/h de contaminantes. Seguindo-se a recomendação da regra 2, a utilização do efluente remanescente da operação 1 é prioridade neste caso e o cálculo da vazão necessária para remover a massa restante é exibido a seguir.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 9,54}{(1000 - 150)} = 11,2 t/h$$

Alocando-se estas fontes de água no intervalo em questão, chega-se ao DFA final exibido na figura 2.12. A partir da interpretação do DFA final, pode-se realizar a quinta e última etapa do procedimento, que é a construção da rede de transferência de massa.

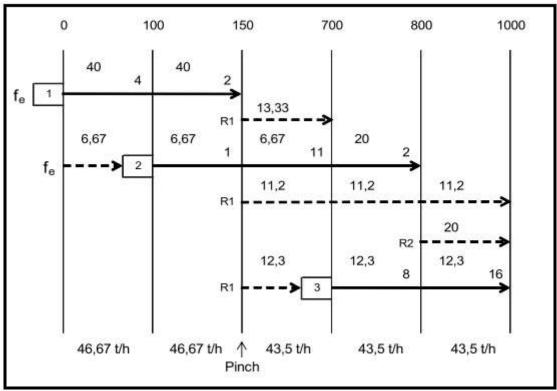


Figura 2.12 - DFA final

Ao longo da resolução, nenhuma oportunidade para comentar a restrição de vazão fixa surgiu. Portanto, uma hipótese será feita em cima do problema tratado, a fim de ilustrar este tipo de restrição. Supondo-se que a operação 2 fosse uma operação que necessitasse uma vazão fixa dada pela vazão limite apresentada na tabela de oportunidades (20 t/h) e que a operação 1 apresentasse uma concentração de saída igual a 800 ppm, o reuso do efluente desta operação naquela não seria possível. Dessa forma, a operação 2 teria de consumir água proveniente da fonte externa, que por ser de qualidade mais nobre do que 100 ppm, removeria a carga de contaminantes com vazão inferior a 20 t/h, como pode ser visto no cálculo apresentado abaixo.

$$f(t/h) = \frac{1000.14}{(800-0)} = 17.5 t/h$$

De forma a se obter as 20 t/h a 100 ppm, faz-se um reciclo local de 2,5 t/h. Fazendo-se o balanço de massa no misturador que precede a entrada da operação 2, pode-se perceber que esta estratégia faz com que a vazão requisitada na concentração demandada seja conseguida. A mistura de 2,5 t/h de uma corrente com concentração 800 ppm com 17,5 t/h de uma corrente livre de contaminantes gera uma corrente de 20 t/h com concentração igual a 100 ppm.

Pode-se observar na figura 2.12 a sinalização da concentração pinch. O ponto pinch é determinado pela concentração na qual o somatório das vazões envolvidas em um determinado intervalo de concentração diminui quando comparado com o intervalo seguinte. No caso, pode-se perceber que a soma das vazões apresenta uma queda de 3,17 t/h quando se passa do intervalo 100 – 150 ppm para o intervalo 150 – 700 ppm.

Em projetos que envolvem a melhoria da gestão dos recursos hídricos, a etapa de determinação das concentrações de contaminantes é, sem dúvidas, a mais onerosa. A concentração pinch é caracterizada somente pelas operações que se dão anteriormente a ela e por aquelas que a cruzam. Dessa forma, o ponto pinch é essencial para se determinar as correntes que necessitam ter, analisadas com maior precisão, as concentrações máxima de entrada e saída por exercerem influência na sua caracterização. Portanto, as concentrações de entrada e saída de operações que se iniciam depois da concentração pinch, como a 3 da figura 2.12, por exemplo, não necessitam ser analisadas com tanta acurácia, podendo serem utilizados métodos mais simples e baratos para tal.

O consumo de água primária da rede de transferência de massa é dado pelo somatório das vazões do intervalo finalizado pela concentração pinch. No caso da figura 2.12, o intervalo em questão é 100 – 150 ppm. A otimização de qualquer operação que se inicie após o ponto pinch não irá alterar o consumo de água primária da rede. Dessa forma, a concentração pinch também tem a importante função de orientar quais operações valem a pena ter seu consumo de água otimizado. Um extrator, por exemplo, apresenta um mínimo consumo de água necessário para remover a carga de contaminantes requerida. Caso a

água que alimenta o equipamento apresente concentração superior ao ponto pinch, não é interessante investir num projeto que busque diminuir o consumo de água por este equipamento, pois o consumo de água primária da rede como um todo não será alterado.

Para finalizar, em projetos em que se estuda a possibilidade de regeneração com reciclo, a concentração pinch determina a máxima concentração do efluente do regenerador. Uma vez que apenas as modificações realizadas abaixo do pinch alteram o consumo de água primária da rede, é necessário que o efluente do regenerador apresente concentração inferior a concentração pinch, de forma a justificar a etapa de regeneração.

## **Etapa 5:** representação da Rede de Transferência de Massa (RTM)

Como dito anteriormente, a interpretação do DFA final permite a construção da rede de transferência de massa e o resultado é exibido na figura 2.13. Nesta etapa, é importante ter em mente que operações com mais de uma fonte de água e que sejam distintas, necessariamente apresentam um misturador de correntes que precede sua entrada, sendo necessário realizar o balanço de massa no misturador para averiguar uma possível violação da concentração de entrada da mesma. De maneira análoga, as operações cujos efluentes são reusados em mais de uma operação apresentam. necessariamente, um divisor de correntes em sua saída.

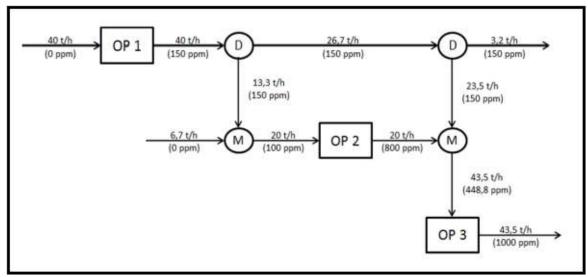


Figura 2.13 - Rede de transferência de massa.

# 2.4 Problema Exemplo Multicontaminante (Wang e Smith, 1994a)

Dificilmente se observa processos químicos que utilizam água apresentando apenas um contaminante indesejado que necessita ser total, ou parcialmente removido. Desta forma, para que se pudesse empregar a metodologia DFA na grande maioria dos problemas industriais, a mesma teve de sofrer uma adaptação.

Em operações que envolvem múltiplos contaminantes, a transferência de massa de cada um deles da corrente de processo para a corrente aquosa, o agente extrator, se dá de forma concomitante. Portanto, para que não se viole os limites de concentração de qualquer contaminante, a taxa de massa de cada um deles (Δm) a ser transferida entre as correntes deve ser atendida.

As primeiras metodologias desenvolvidas para problemas com multicomponentes recomendavam a divisão do problema pelo número de contaminantes presentes no sistema e a posterior aplicação de um método para um contaminante em cada subsistema, considerando apenas a presença do contaminante correspondente ao subproblema gerado. Desta forma, diversas redes eram obtidas, cada uma referente a um contaminante existente. As redes eram analisadas individualmente de modo a verificar se as restrições dos outros contaminantes estavam sendo atendidas. Os pontos violados identificados sofriam ajustes de concentração e seus balanços de massa eram recalculados, a fim de atender às restrições do processo (Scarlati, 2013).

São evidentes as limitações destas metodologias. É totalmente inviável, em um caso envolvendo muitos contaminantes, analisar todas as redes geradas e buscar uma solução que atenda as limitações de cada contaminante em cada operação. Além disso, a quantidade de cálculos a serem realizados para se determinar as redes de transferência de massa referentes a cada contaminante envolvido é mais uma questão que, não inviabiliza, mas torna complicada e exaustiva a aplicação destes métodos.

O método DFA voltado para problemas multicomponentes é uma alternativa mais simples frente aos primeiros métodos desenvolvidos para abordar estes casos, uma vez que leva em consideração o fato de que as

transferências de massa ocorrem de forma simultânea, não tratando o problema de forma fragmentada (tratamento individual de cada contaminante), mas, sim considerando uma relação entre as transferências de massa de cada contaminante. Esta metodologia é uma extensão do procedimento visto para um contaminante. Os passos a serem realizados antes da aplicação idêntica da metodologia DFA vista anteriormente, porém levando em consideração contaminantes referência, serão descritos a partir da abordagem de um problema exemplo apresentado por Wang e Smith (1994a).

A tabela 2.2 e a figura 2.14 exibem, respectivamente, os dados limites das operações consumidoras de água e a rede de transferência de massa original do problema exemplo tratado.

Tabela 2.2 - Dados do problema apresentado por Wang e Smith (1994a)

Operação Vazão Contaminante C <sub>IN, max</sub> C <sub>OUT, max</sub> Massa de					,
Operação	Limite (t/h)	Contaminante	(ppm)	(ppm)	Contaminante (g/h)
		А	0	15	675
1	45	В	0	400	18.000
		С	0	35	1575
		Α	20	120	3.400
2	34	В	300	12.500	414.800
		С	45	180	4.590
		Α	120	220	5.600
3	56	В	20	45	1.400
		С	200	9.500	520.800

Neste problema, as operações 1, 2 e 3 são, respectivamente, destilação mediante injeção de vapor vivo, hidrodessulfurização (HDS) e dessalinização. Os contaminantes A, B e C, por sua vez, são, respectivamente, hidrocarbonetos,  $H_2S$  e sal. O valor individual da carga de contaminante ( $\Delta m$ ) em uma dada operação é obtido por meio da equação 2.1. A vazão limite é aquela necessária para se atender a demanda de massa a ser transferida nas condições de concentração de entrada e saída limites (definidas por limite de solubilidade e de corrosão, por exemplo).

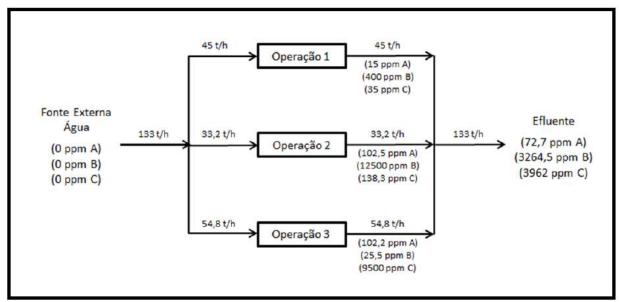


Figura 2.14 - Rede de transferência de massa original do problema

Analisando-se a figura acima, pode-se perceber que a fonte de água externa é totalmente livre dos três contaminantes envolvidos no problema e que o consumo de água primária pela rede de transferência de massa original é de 133 t/h.

## Resolução

Etapa 1: verificação por inspeção da possibilidade de reuso direto

É sempre recomendado que se aborde um problema, em primeira instância, por meio da resolução mais simples. Apesar de improvável, ainda mais em situações que envolvem muitos contaminantes e muitas operações, pode ser que o reuso direto entre as correntes envolvidas no processo seja viável, atingindo a mesma solução que o procedimento DFA iria propor. Portanto, o primeiro passo a ser dado é a verificação se o reuso direto entre correntes é possível.

Fazendo-se uma breve análise da tabela 2.2, pode-se perceber que esta opção não é viável. Observando-se os limites de concentração do contaminante B, por exemplo, percebe-se que suas concentrações de saída em todas as operações é superior as suas concentrações de entrada nas demais, a não ser para o caso em que se pretende reusar o efluente da operação 3 como afluente da operação 2. Neste caso, o limite de concentração de B não é violado, porém o mesmo não é verdade para A e C.

Em se tratando de múltiplos contaminantes, a metodologia DFA recomenda a caracterização de um contaminante como referência para o qual o algoritmo é aplicado e, posteriormente, estendido pela relação linear de transferência de massa para os demais. Este contaminante é definido como aquele que exige as menores concentrações para reuso, ou seja, que apresenta as mais baixas concentrações de entrada nas operações. Em caso de mais de um componente atender simultaneamente a este critério, então a escolha é baseada na diferença ( $\Delta C_R$ ) entre a concentração de saída do componente candidato a referência na operação que utilize água de melhor qualidade (de abastecimento) e a máxima concentração de entrada na operação candidata a haver reuso. O componente de referência será aquele com o maior valor de  $\Delta C_R$ . Após a sua definição, todos os cálculos são baseados no contaminante escolhido.

Além do contaminante referência, também é necessário determinar a operação de referência, que é aquela que apresenta os menores limites de concentração de entrada, inviabilizando qualquer tipo de reuso nesta operação. É a partir desta operação que são baseados os cálculos de verificação de possibilidades de reuso para as demais operações. Para o problema tratado, a o contaminante e a operação referência são, respectivamente, A e 1.

Etapa 2: cálculo da razão de transferência de massa

Em sistemas que envolvem a presença de múltiplos contaminantes, deve-se levar em consideração a simultaneidade da transferência destes contaminantes da corrente de processo para a corrente aquosa. Uma vez que a lei de transferência de massa que rege o processo, equação 2.1, é linear, pode-se dizer que a transferência simultânea dos contaminantes de uma determinada operação obedece a uma razão linear também dada pela equação 2.3.

$$\frac{\Delta C_{m,k}}{\Delta C_{n,k}} = cte$$
(2.3)

Onde m e n representam os contaminantes, e k, a operação.

A tabela 2.3 apresenta as razões de transferência de massa para o problema exemplo.

Tabela 2.3 - Razões de transferência

$\Delta C_{A,1}/\Delta C_{B,1}$	0,038
$\Delta C_{A,1}/\Delta C_{C,1}$	0,429
$\Delta C_{B,1}/\Delta C_{C,1}$	11,429
$\Delta C_{A,2}/\Delta C_{B,2}$	0,008
$\Delta C_{A,2}/\Delta C_{C,2}$	0,741
$\Delta C_{B,2}/\Delta C_{C,2}$	90,370
$\Delta C_{A,3}/\Delta C_{B,3}$	4,000
$\Delta C_{A,3}/\Delta C_{C,3}$	0,011
$\Delta C_{B,3}/\Delta C_{C,3}$	0,003

Mesmo havendo mudanças nas concentrações de entrada por conta da utilização de outras fontes de água que não a primária, alterando também as concentrações de saída para atender a quantidade de massa que deve ser transferida de cada contaminante em cada operação, estas relações de transferência de massa se mantêm constantes.

Etapa 3: deslocamento de concentrações

Segundo Mirre (2007), a lógica do deslocamento das concentrações do contaminante referência consiste na ideia de que a saída de uma operação deve ter no máximo a concentração de entrada da candidata ao reuso, para não "sujá-la" com a adição de uma concentração maior.

Ao promover o deslocamento, a saída da operação passa a ter a capacidade de atender à concentração de entrada da próxima (receptora do reuso). O deslocamento provoca uma alteração nos limites de concentração do contaminante de referência, possibilitando a atividade de reuso, influindo nas configurações dos fluxogramas, pois estes limites serão considerados na construção do DFA (Mirre, 2007).

No procedimento de deslocamento, os limites alterados são apenas os do contaminante referência nas operações que não são referência, isto é, as candidatas a receberem correntes de reuso. A ideia do deslocamento é que se encontrem os limites do contaminante referência, com base na razão de transferência de massa da operação referência, que representam os limites do contaminante que teria sua entrada violada pelo reuso. Desta forma, garantese a não violação dos limites das operações que têm como afluente efluentes de outras operações.

Na análise comentada da tabela 2.2, pôde-se perceber que a reutilização do efluente da operação 1 nas demais operações não provoca violação das concentrações limites de entrada dos contaminantes A e C. Entretanto, considerando-se o contaminante B, não se pode afirmar o mesmo, uma vez que a sua concentração de saída, 400 ppm, não admite reuso nas demais operações

Objetivando-se garantir a não violação dos limites de entrada de B, os limites de A (referência), nas operações 2 e 3, deverão ser alterados, de forma que as concentrações equivalentes do contaminante B na operação 1 (referência) atendam às concentrações de 300 ppm e de 20 ppm requeridas nas operações 2 e 3, respectivamente. Em outras palavras, é preciso que se determine as concentrações do contaminante de referência na operação 1 que correspondam às concentrações de 300 ppm e de 20 ppm do contaminante B na mesma operação.

Os cálculos de ajuste de concentração são exibidos a seguir e a tabela 2.4 apresenta os novos dados do problema com os limites de concentração do contaminante referência deslocados.

### Ajuste para evitar a violação da operação 2

A concentração de entrada do contaminante B na operação 2 é 300 ppm. Portanto, devemos encontrar, com base na razão de transferência de massa da operação referência, qual concentração de A corresponde a concentração de 300 ppm de B, já que o processo de transferência de massa é simultâneo.

Da tabela 2.3, tem-se que  $\Delta C_{A,1}/\Delta C_{B,1} = 0.038$ .

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{B,1}} = \frac{C_{A,1out} - C_{A,1in}}{C_{B,1out} - C_{B,1in}} = \frac{15 - 0}{400 - 0} = 0,038$$

Portanto, a concentração de saída do contaminante A na operação referência que culmina na concentração de saída do contaminante B na mesma operação e que é idêntica a concentração deste mesmo contaminante na operação candidata à reuso é calculada abaixo:

$$\frac{C_{A,1out} - 0}{300 - 0} = 0.038$$

onde, no numerador, 0 é a concentração de entrada do contaminante A na operação referência e  $C_{A,1out}$  é a variável que estamos procurando e que virá a ser a nova concentração de entrada do contaminante referência na operação candidata à reuso. No denominador, 300 é a concentração de entrada do contaminante B na operação candidata à reuso e 0 é sua concentração de entrada na operação referência.

Pode parecer inconsistente, no denominador, dizer que  $\Delta C_{B,1}$  é a diferença entre a concentração de entrada do contaminante B na operação candidata à reuso e a concentração de entrada do mesmo contaminante na operação referência, porém, o objetivo do deslocamento é procurar a concentração do contaminante referência na operação referência que culmina na concentração de entrada na operação candidata à reuso do contaminante que sofre violação. Para o problema em questão, dando-se nome às variáveis, o objetivo é determinar a concentração do contaminante A na operação 1 que resulte a concentração de saída do contaminante B na mesma operação análoga a sua concentração de entrada na operação 2. Portanto, na realidade,  $\Delta C_{B,1}$  é a diferença de concentração de saída e entrada do contaminante B na operação 1.

Da equação anterior, conclui-se que  $C_{A,1out} = 11,25$  ppm. Portanto:

$$C_{A,2in} = C_{A,1out} = 11,25 \text{ ppm}$$

Apesar do limite de entrada do contaminante A ter sido alterado, é válido notar que ele não está violando o limite original do problema, definido por questões físico-químicas como limite de corrosão, solubilidade, etc. Além disso, há de se levar em consideração também que a quantidade de massa a ser transferida do contaminante referência na operação 2, mesmo com limites

diferentes deve ser a mesma. Portanto, é necessário calcular a nova concentração de saída por meio da lei de transferência de massa, equação 2.1. Uma outra forma de se calcular esta concentração, sabendo-se que as relações de transferência de massa se mantêm constantes, é por meio da razão de transferência de massa da operação 2. Portanto, conhecendo-se a razão de transferência de massa da operação 2 e a nova concentração de entrada do contaminante referência, pode-se calcular sua nova concentração de saída.

$$\Delta m_{A,2} = \frac{f_2 \cdot \left(C_{A,2out} - C_{A,2in}\right)}{1.000} \therefore 3,4 = \frac{34 \cdot \left(C_{A,2out} - 11,25\right)}{1.000}$$

$$C_{A,2out} = 111,25 \text{ ppm}$$

Ajuste para evitar a violação da operação 3

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{B,1}} = \frac{C_{A,1out} - C_{A,1in}}{C_{B,1out} - C_{B,1in}} = 0,038$$

$$\frac{C_{A,1out} - 0}{20 - 0} = 0,038$$

$$C_{A,3in} = C_{A,1out} = 0,75 \text{ ppm}$$

$$\Delta m_{A,3} = \frac{f_3 \cdot \left(C_{A,3out} - C_{A,3in}\right)}{1.000} \therefore 5,6 = \frac{56 \cdot \left(C_{A,3out} - 0,75\right)}{1.000}$$

$$C_{A,3out} = 100,75 \text{ ppm}$$

A tabela 2.4 apresenta os novos dados do problema obtidos a partir do descolamento de concentração do contaminante referência nas operações que não são referência com o intuito de possibilitar o reuso de correntes sem que haja violação dos limites de concentração de qualquer contaminante presente na corrente de processo.

Tabela 2.4 - Novos dados do problema

Operação	Vazão Limite (t/h)	Contaminante	C <sub>IN, max</sub> (ppm)	C <sub>OUT, max</sub> (ppm)	Massa de Contaminante (g/h)
		Α	0	15	675
1	45	В	0	400	18.000
		С	0	35	1575
		А	11,25	111,25	3.400
2	34	В	300	12.500	414.800
		С	45	180	4.590
		A	0,75	100,75	5.600
3	56	В	20	45	1.400
		С	200	9.500	520.800

O ajuste de concentrações em relação ao contaminante referência, garante que, ao se reutilizar o efluente da operação 1 nas demais operações, não haverá violação de qualquer restrição. Desta forma, o problema pode ser tratado como unicontaminante, sendo resolvido de maneira análoga ao problema exemplo anterior. A tabela 2.5 apresenta os dados do problema resultante, considerando apenas a presença do contaminante referência.

Tabela 2.5 - Problema resultante

Operação	Vazão Limite (t/h)	Contaminante	C <sub>IN, max</sub> (ppm)	C <sub>OUT, max</sub> (ppm)	Massa de Contaminante (g/h)
1	45	Α	0	15	675
2	34	Α	11,25	111,25	3.400
3	56	Α	0,75	100,75	5.600

A resolução do problema resultante seguindo o procedimento exibido para o problema exemplo 1, resumido nas etapas abaixo, fornece o resultado prévio exibido na figura 2.15.

- > Etapa 1: construção do DFA e seus intervalos de concentração
- > Etapa 2: identificação das operações no DFA
- **Etapa 3**: determinação da quantidade de massa transferida por intervalo
- > Etapa 4: determinação do consumo de fontes de água
- ➤ **Etapa 5:** representação da Rede de Transferência de Massa (RTM)

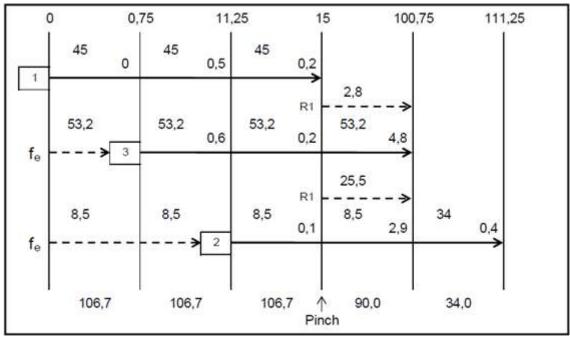


Figura 2.15 - DFA resultante

Uma vez construído o DFA para o contaminante referência, para finalizar o problema, basta interpretá-lo e estruturar a rede de transferência de massa. Para isso, uma vez que o processo não conta apenas com um contaminante, é necessário que se faça o balanço de massa em cada operação para cada contaminante, a fim de se determinar as concentrações de entrada e saída de cada um deles.

Analisando-se o DFA resultante, figura 2.15, percebe-se que a operação 1 não foi alterada em relação ao problema original, uma vez que ela recebe as 45 t/h de água a 0 ppm para os três contaminantes. Dessa forma, todas as concentrações de entrada e saída desta operação são conhecidas, possibilitando a realização do balanço material das demais, uma vez que estas têm efluentes da operação 1 como parte de seus afluentes.

Em se tratando da operação 2, analisando-se a figura 2.15, percebe-se que ela recebe 8,5 t/h de água primária e 25,5 t/h de efluente provindo da operação 1. Desta forma, conhecendo-se as concentrações dos contaminantes deste efluente e sabendo-se a quantidade de massa a ser transferida na operação de cada um deles, é possível calcular a concentração de saída desta operação. Os cálculos são exibidos a seguir:

Contaminante A (operação 2)

$$C_{A,2in} = \frac{(8,5.0 + 25,5.15)}{(8,5 + 25,5)} = \frac{382,5}{34} = 11,25 \ ppm$$

Uma vez que tanto a concentração de entrada, como a vazão total coincidiram com os valores especificados na tabela do problema resultante, tabela 2.5, não é necessário calcular a concentração de saída do contaminante A, pois garantidamente ela será 111,25 ppm

Contaminante B (operação 2)

$$C_{B,2in} = \frac{(8,5.0 + 25,5.400)}{(8,5 + 25,5)} = \frac{10.200}{34} = 300 \ ppm$$

Mais uma vez o valor coincidiu com o da tabela. Portanto, a concentração de saída de B é 12.500 ppm.

Contaminante C (operação 2)

$$C_{C,2in} = \frac{(8,5.0 + 25,5.35)}{(8,5 + 25,5)} = \frac{892,5}{34} = 26,25 \ ppm$$

Uma vez que a concentração de entrada deste contaminante não coincidiu com o valor encontrado na tabela, o cálculo da sua concentração de saída, por meio da lei de transferência de massa, deve ser realizado.

$$\Delta m_{C,2} = \frac{f_2.\left(C_{C,2out} - C_{C,2in}\right)}{1.000} :: 4,49 = \frac{34.\left(C_{C,2out} - 26,25\right)}{1.000}$$

$$C_{C.20ut} = 161,25 \text{ ppm}$$

Para a operação 3, o mesmo procedimento deve ser realizado, uma vez que ela também recebe efluente da operação 1. Os cálculos para esta operação são exibidos a seguir.

Contaminante A (operação 3)

$$C_{A,3in} = \frac{(53,2.0 + 2,8.15)}{(53,2 + 2,8)} = \frac{42}{56} = 0,75 \ ppm$$

Assim como no caso da operação 2 para os contaminantes A e B, tanto a concentração de entrada, como a vazão total coincidiram com os valores especificados na tabela do problema resultante, tabela 2.5. Dessa forma, temse que a concentração de saída do contaminante A é 100,75 ppm.

Contaminante B (operação 3)

$$C_{B,3in} = \frac{(53,2.0 + 2,8.400)}{(53,2 + 2,8)} = \frac{1.120}{56} = 20 \ ppm$$

Uma vez que o valor coincidiu com o da tabela 2.5, a concentração de saída do contaminante B é aquela especificada na mesma, ou seja, 45 ppm.

Contaminante C (operação 3)

$$C_{C,3in} = \frac{(53,2.0 + 2,8.35)}{(53,2 + 2,8)} = \frac{98}{56} = 1,75 \ ppm$$

A concentração de entrada não coincidiu com a da tabela 2.5, sendo necessário calculá-la.

$$\Delta m_{C,3} = \frac{f_3. \left(C_{C,3out} - C_{C,3in}\right)}{1.000} :: 520,8 = \frac{56. \left(C_{C,3out} - 1,75\right)}{1.000}$$

$$C_{C.3out} = 9.301,75 \text{ ppm}$$

De posse de todas as concentrações de entrada e saída de cada operação para cada contaminante e interpretando-se o DFA resultante, figura 2.15, é possível construir a rede de transferência de massa para o problema proposto. A figura 2.16 apresenta esta rede e a tabela 2.6 faz um comparativo do consumo de água da planta antes e depois da aplicação do método.

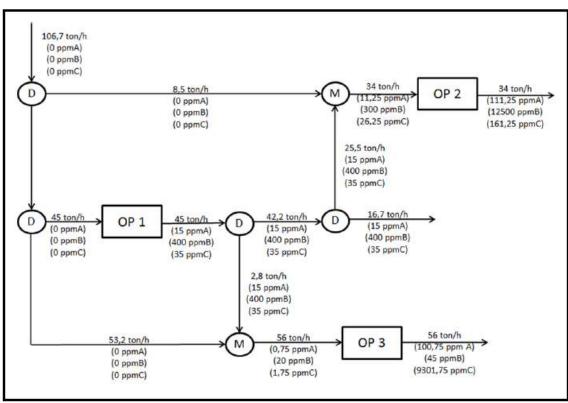


Figura 2.16 - Rede de transferência de massa após aplicação do DFA

Tabela 2.6 - Comparativo entre as redes original e obtida após aplicação do DFA

·	Rede Original	Rede após DFA
Vazão de Água Primária (t/h)	133	106,7
Vazão de Água Reusada (t/h)	-	28,3
Redução do consumo de Água Primária (%)	-	19,77

# 3 O Algoritmo Proposto

O capítulo anterior buscou mostrar a lacuna existente na literatura quando se trata da técnica DFA aplicada a multicontaminantes abordando regeneração diferenciada. Este capítulo apresenta o algoritmo proposto, baseado no procedimento DFA multicontaminantes, desenvolvido com o intuito de tornar a ferramenta mais completa.

Ainda nesta parte, o algoritmo proposto é testado em uma refinaria da literatura e aplicado, no capítulo seguinte, a um estudo de caso também de uma refinaria da literatura. Por se tratar de um algoritmo voltado para utilização em processos regenerativos e, levando-se em consideração que, no presente trabalho, o algoritmo é testado e aplicado em refinarias de petróleo, uma breve explicação sobre processos regenerativos nesta indústria é discutida.

## 3.1 A Refinaria de Koppol *et al.* (2003)

Os dados da refinaria utilizada como base para o teste do algoritmo proposto foram adaptados do estudo de Koppol *et al.* (2003). Os autores apresentaram uma planta de processo caracterizada por seis operações de interesse que consomem/usam água e que envolvem quatro contaminantes (sais, compostos orgânicos, H<sub>2</sub>S e amônia).

Uma vez que o intuito é testar o procedimento proposto, é razoável realizar uma primeira aplicação em um estudo simplificado. Desta forma, os dados da refinaria foram adaptados, sendo selecionadas apenas quatro operações e três contaminantes: sais, compostos orgânicos e H<sub>2</sub>S. Estes contaminantes são representados, respectivamente, pelas letras A, B e C. É importante deixar claro que a simplificação realizada não invalida os resultados atingidos.

A escolha foi feita de forma aleatória e as operações envolvidas, identificadas de 1 a 4, bem como suas respectivas cargas mássicas e concentrações máximas de entrada e saída, estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados das unidades consumidoras de água (adaptado de Koppol et al., 2003)

Operação	Vazão Operacional (t/h)	Contaminantes	∆ <b>M</b> (g/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	
		Α	180	300	500
1	0,9	В	405	50	500
		С	5.400	5.000	11.000
		Α	152	10	200
2	0,8	В	320	0	400
		С	400	0	500
		Α	743	10	1.000
3	0,75	В	2.625	0	3.500
		С	1.500	0	2.000
		А	120	100	400
4	0,4	В	2.320	200	6.000
		С	780	50	2.000

## 3.2 Sistemas Regenerativos para Reuso de Correntes Hídricas

A figura 3.1 ilustra um esquema de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo, em que estão envolvidas etapas físicas, químicas e biológicas de tratamento. Neste esquema, a corrente a ser regenerada passa pelos sistemas de gradeamento e desarenação e segue para um separador de águas oleosas. Em seguida, o efluente livre da maior parcela de óleo, é destinado a um floculador e, posteriormente, a um flotador. O óleo livre removido nesta etapa é reenviado ao processo, enquanto que o efluente segue para uma etapa de degradação microbiológica. Após sua passagem por esta etapa, sua qualidade já permite o seu despejo ao corpo hídrico receptor. As borras oleosas removidas no separador água-óleo (SAO), assim como os resíduos do flotador, são destinados a um espessador para o adensamento do lodo a ser disposto para *landfarming*. Parte do óleo proveniente do espessador é redirecionada para o separador água-óleo, visando a sua máxima recuperação.

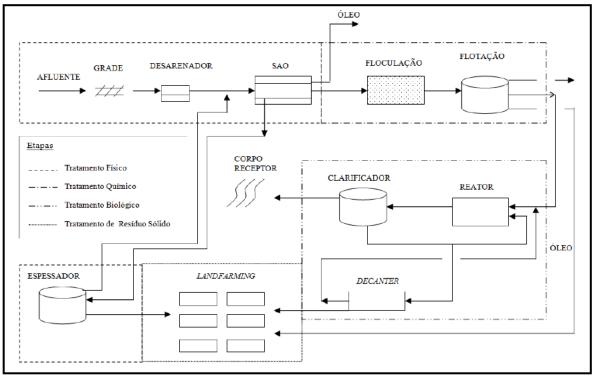


Figura 3.1 - Esquema ilustrativo dos processos de uma ETDI (Mirre et al., 2011)

Dependendo da qualidade, os efluentes intermediários da rede podem ser uma excelente alternativa de reutilização para os processos, reduzindo a captação de água primária, bem como da geração de efluentes final.

A tabela 3.2 apresenta dados de alguns processos regenerativos que podem ser utilizados para tratar efluentes que contenham os contaminantes envolvidos no problema.

Tabela 3.2 - Dados dos processos regenerativos (adaptado de Mirre et al., 2011)

Processo Regenerativo	Contaminantes	Taxa de Remoção do Contaminante (%)
Comprede	Α	0
Separador API	В	55
API	С	0
Flotação a Ar Dissolvido	Α	0
	В	0
	С	90
Lada	Α	0
Lodo Ativado	В	80
Ativado	С	90
	Α	99
Osmose	В	60
Inversa	С	20

### 3.3 O algoritmo proposto

Atualmente, o foco principal de qualquer organização ainda é o financeiro. Apesar da questão da escassez dos recursos hídricos, impulsionada pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento industrial e tecnológico, estar colocando em xeque a disponibilidade de água com qualidade para o ser humano, despertando a sociedade para um estado de alerta, o foco ambiental ainda vem em um plano secundário.

Em função do compromisso com a vertente financeira por parte das organizações, os processos regenerativos ficam divididos entre dois casos extremos: quando o custo da fonte externa domina o problema e quando os custos de regeneração são altos quando comparados ao preço da água primária. No primeiro caso, a ideia é que a concentração de saída do processo de regeneração seja o mínimo possível, idealmente igual a zero, para se minimizar os gastos com a fonte externa. Já no segundo, busca-se a maior concentração de saída da regeneração possível, ou seja, a concentração pinch, já que a otimização de qualquer operação que se inicie após esta concentração não altera o consumo de água primária da rede.

O presente trabalho, além de considerar As restrições dos tratamentos foram dadas pelas concentrações máximas e pelas vazões requeridas o compromisso de complementar a ferramenta DFA, é governado pelo dever de ser humano em preservar a água. Diante disto, o mesmo se baseia na vertente que busca o mínimo consumo de água primária, prezando pelo meio ambiente. Entretanto, apesar desta negligência aparente em relação ao foco financeiro, no quarto capítulo, uma análise econômica é realizada para mostrar que é possível alinhar desenvolvimento econômico e social com preservação ambiental.

Os primeiros passos do algoritmo, por serem voltados para aplicação a casos multicontaminantes, são análogos ao algoritmo desenvolvido para DFA com mais de um contaminante.

Passo 1: Inspecionar a viabilidade do reuso direto

Sempre que se busca a resposta para um problema, o mais sensato a se fazer em primeiro caso é tentar a solução mais simples. Por mais que seja improvável, não se pode descartar a possibilidade do reuso direto entre as correntes envolvidas, pois esta solução pode ser viável. Portanto, o primeiro passo do algoritmo é a verificação se o reuso direto entre correntes é possível. Caso não seja, prossegue-se o mesmo aplicando os passos do algoritmo DFA para multicontaminantes.

<u>Passo 2</u>: Determinar o contaminante e operação referência, conforme critérios apresentados no segundo capítulo do trabalho.

<u>Passo 3</u>: Deslocar concentrações máximas de entrada e saída dos contaminantes de forma a se garantir a não violação dos limites das operações que têm como afluente efluentes de outras operações.

**Passo 4**: Efetuar algoritmo DFA para máximo reuso.

<u>Passo 5</u>: (Re)Construir a rede de transferência de massa

<u>Passo 6</u>: Realizar o balanço material e avaliar se há extrapolação de concentrações.

Caso haja, o passo 7 é obrigatório, uma vez que existe a necessidade de regenerar correntes para adequação ao processo. Entretanto, caso não haja, pode-se implementar processos regenerativos com o intuito de minimizar a captação de água da rede, fazendo com que os passos 8, 9 e 10 sejam opcionais.

<u>Passo 7:</u> Selecionar sistema(s) de regeneração diferenciada para adequar as correntes ao processo e retornar ao passo 6.

<u>Passo 8:</u> Determinar concentração *pinch* e selecionar as correntes passíveis de regeneração.

<u>Passo 9</u>: Determinar as concentrações de saída das correntes que passaram por processos regenerativos e retornar ao passo 5.

A figura 3.2 apresenta um esquema de blocos do algoritmo proposto, possibilitando uma visão geral dos caminhos a serem percorridos.

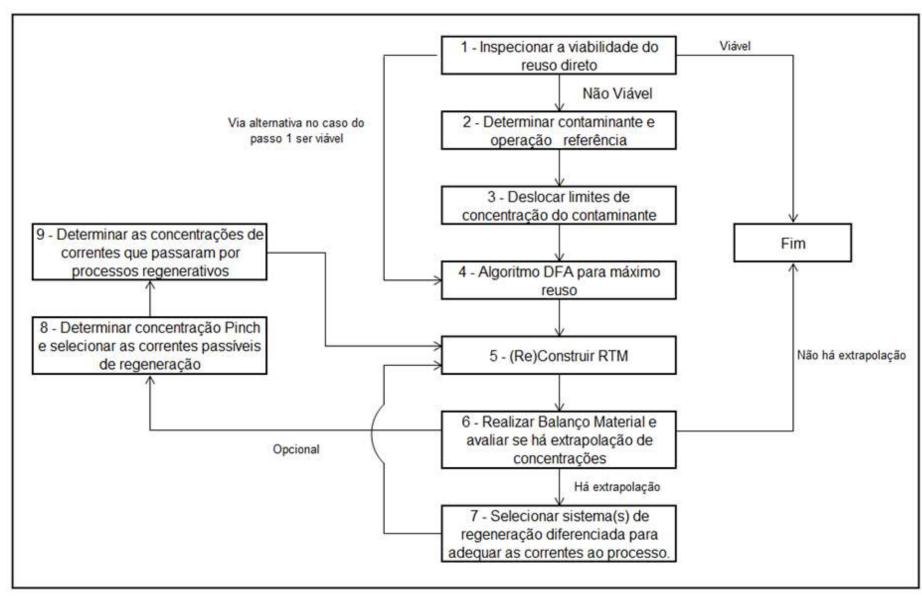


Figura 3.2 - Esquema de blocos do algoritmo proposto

# 3.4 Teste do Algoritmo na Refinaria de Koppol et al. (2003)

A ideia deste estudo de caso simplificado preliminar é testar a aplicabilidade do algoritmo proposto. Após a realização do teste, os resultados obtidos foram discutidos e a rede proposta foi comparada com a rede original simplificada da refinaria apresentada ao final deste tópico, figura 3.7.

As tabelas 3.1 e 3.2, já apresentadas, são exibidas novamente para facilitar a visualização do problema como um todo.

Tabela 3.1 – Dados unidades consumidoras de água (adaptado de Koppol et al., 2003)

Operação	Vazão Operacional (t/h)	Contaminantes	∆ <b>M</b> (g/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	
		А	180	300	500
1	0,9	В	405	50	500
		С	5.400	5.000	11.000
		Α	152	10	200
2	0,8	В	320	0	400
		С	400	0	500
		Α	743	10	1.000
3	0,75	В	2.625	0	3.500
		С	1.500	0	2.000
		А	120	100	400
4	0,4	В	2.320	200	6.000
		С	780	50	2.000

Tabela 3.2 - Dados de processos regenerativos (adaptado de Mirre et al., 2011)

Processo Regenerativo	Contaminantes	Taxa de Remoção do Contaminante (%)
Compreden	Α	0
Separador API	В	55
A 1	С	0
Flotação a Ar Dissolvido	Α	0
	В	0
Dissolvido	С	90
Lada	Α	0
Lodo Ativado	В	80
Ativado	С	90
	Α	99
Osmose	В	60
Inversa	С	20

Analisando-se as concentrações limites de entrada e saída do componente A dispostas na tabela 3.1, pode-se perceber que o reuso direto só é possível caso a operação 2 seja afluente da operação 1. Entretanto, trata-se de uma análise para um contaminante e o sistema contém três. Desta forma, estendendo-se a análise para os demais contaminantes, conclui-se que esta opção não é possível. Portanto, deve-se seguir para o passo 2 do algoritmo.

Seguindo os critérios apresentados no segundo capítulo para determinação de operação e contaminante referência, uma vez que o contaminante B exige as menores concentrações para reuso, ou seja, que apresenta as mais baixas concentrações de entrada nas operações, este contaminante é o referência para este problema. Na determinação da operação referência há um empate entre as operações 2 e 3, uma vez que ambas apresentam os menores limites de concentração de entrada. Neste caso, o desempate se dá pela análise dos limites de concentração de saída e a operação 2, por apresentar os menores limites, é eleita referência. A tabela 3.3 resume os resultados atingidos a partir da análise proposta pelo passo 2 do algoritmo.

Tabela 3.3 - Resultados da análise do passo 2

Operação Referência	2
Contaminante Referência	В

Determinados a operação e o contaminante referência, o algoritmo propõe em seguida o deslocamento de concentrações. Para se realizar este passo é preciso, em primeiro lugar, calcular as razões de transferência de massa por meio da equação 2.3. O resultado é exibido na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Razões de transferência de massa

$\Delta C_{B,1}/\Delta C_{A,1}$	2,25	$\Delta C_{B,3}/\Delta C_{A,3}$	3,54
$\Delta C_{B,1}/\Delta C_{C,1}$	0,08	$\Delta C_{B,3}/\Delta C_{C,3}$	1,75
$\Delta C_{B,2}/\Delta C_{A,2}$	2,11	$\Delta C_{B,4}/\Delta C_{A,4}$	19,33
$\Delta C_{B,2}/\Delta C_{C,2}$	0,80	$\Delta C_{B,4}/\Delta C_{C,4}$	2,97

Uma vez calculadas as relações de transferência de massa, pode-se determinar as novas concentrações limites do contaminante referência nas operações não referência de forma a viabilizar o reuso de correntes sem que

haja violação dos limites dos demais contaminantes. No problema exemplo apresentado no capítulo, apenas um dos dois contaminantes que não eram referência apresentou violação de seus limites de concentração na inspeção por reuso direto. Desta forma, o deslocamento dos limites de concentração do contaminante referência foi baseado naquele contaminante. Neste estudo apresentado com o objetivo de se testar o algoritmo proposto, em algumas inspeções, mais de um contaminante teve seus limites violados. A fim de instruir como proceder em casos similares, o deslocamento dos limites de concentração do contaminante referência na operação 4 será feito detalhadamente.

### Deslocamento dos limites de B na operação 4 em função de A:

Tomando como base o contaminante A, a ideia é calcular a concentração do contaminante referência na operação referência que resulta no limite de concentração de entrada de A na operação 4. Determinado este valor, o mesmo passa a ser o novo limite de entrada do contaminante referência na operação em que se está promovendo o deslocamento.

$$\frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{A,2}} = 2.11 = \frac{C_{B,2out} - C_{B,2in}}{C_{A,2out} - C_{A,2in}}$$

onde  $C_{B,2out}$  é o valor que queremos determinar,  $C_{B,2in}=0$ ,  $C_{A,2out}=C_{A,4in}=100$  e  $C_{A,2in}=10$ .

$$2,11 = \frac{C_{B,2out} - 0}{100 - 10} :: C_{B,2out} = 189,9 \ ppm$$

Portanto,  $C_{B,4in}$  = 189,9 ppm é um possível candidato para ser o novo limite de entrada do contaminante de referência na operação 4.

Uma vez que o limite do contaminante C também é violado, deve-se calcular a concentração de B na operação referência que resulta no limite de concentração de entrada do contaminante C na operação 4 e, em seguida, comparar com o valor calculado em função de A. O menor dentre os possíveis valores é estabelecido como o novo limite de entrada do contaminante B na operação 4, pois sendo utilizado este critério, garante-se a não violação dos limites de concentração dos contaminantes A e C.

Deslocamento dos limites de B na operação 4 em função de C:

$$\frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{C,2}} = 0.8 = \frac{C_{B,2out} - C_{B,2in}}{C_{C,2out} - C_{C,2in}}$$

onde  $C_{B,2out}$  é o valor que queremos determinar,  $C_{B,2in}=0$ ,  $C_{C,2out}=C_{C,4in}=50$  e  $C_{C,2in}=0$ .

$$0.8 = \frac{C_{B,2out} - 0}{50 - 0} \therefore C_{B,2out} = 40 ppm$$

Portanto,  $C_{B,4in}$  = 40 ppm é o outro possível candidato para ser o novo limite de entrada do contaminante de referência na operação 4. Seguindo o critério do menor valor entre os candidatos, tem-se que:

$$C_{B.4in} = 40 \text{ ppm}$$

Conhecendo-se o novo valor da concentração de entrada, por meio da lei de transferência de massa, equação 2.1, pode-se calcular sua nova concentração limite de saída, a fim de se garantir que quantidade de massa transferida na operação não seja alterada.

$$\Delta m_{B,4} = \frac{f_4. \left(C_{B,4out} - C_{B,4in}\right)}{1.000} \div 2,32 = \frac{0,4. \left(C_{B,4out} - 40\right)}{1.000}$$

$$C_{B,4out} = 5.840 \text{ ppm}$$

Os DFA's apresentados no trabalho foram gerados com auxílio do software MINEA, desenvolvido em base Microsoft Excel<sup>®</sup> no DEQ/EQ/UFRJ. Apesar da existência de um software mais recente, o MINEA 2.0, a escolha pelo programa desenvolvido por Gomes (2007) é justificada pela não familiaridade com a plataforma em que foi desenvolvido o novo software e pelo fato das limitações do MINEA não impactarem na execução deste estudo.

O software requer, como informações, as vazões e as concentrações de entrada e saída de cada operação, que são os dados imprescindíveis para a resolução do algoritmo DFA. Uma vez fornecidas estas informações, o

programa calcula as cargas mássicas transferidas e gera o diagrama de fontes, cuja interpretação e análise crítica ficam sob a responsabilidade do usuário, assim como a geração da rede de transferência de massa (RTM). O apêndice 1 apresenta um pequeno tutorial do software, onde é possível se familiarizar com as interfaces e os recursos oferecidos pelo mesmo.

Outro recurso interessante do software, para o caso de problema multicontaminantes, é o procedimento de deslocamento de concentrações implementado no mesmo. Desta forma, com exceção do exemplo anterior que foi resolvido detalhadamente para instruir como proceder no caso de violação de mais de um contaminante, a partir de agora, todos os deslocamentos foram realizados com auxílio do software.

A tabela 3.5 apresenta o quadro de oportunidades com os limites de concentração do contaminante referência alterados após a realização do deslocamento de concentrações com auxílio do MINEA. É interessante notar que houve mudanças apenas na operação 4, pois na 1, é viável o reuso direto (levando-se em consideração os contaminantes não referência) e a 3 apresenta concentrações de entrada idênticas a da 2, inviabilizando a técnica de deslocamento.

Tabela 3.5 - Tabela de oportunidades após deslocamento

Operação	Vazão Operacional (t/h)	Contaminantes	∆M (g/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
		А	180	300	500
1	0,9	В	405	50	500
		С	5.400	5.000	11.000
		А	152	10	200
2	0,8	В	320	0	400
		С	400	0	500
		Α	743	10	1.000
3	0,75	В	2.625	0	3.500
		С	1.500	0	2.000
		Α	120	100	400
4	0,4	В	2.320	40	5.840
		С	780	50	2.000

A tabela 3.6 apresenta o problema "unicontaminante" resultante construído a partir da tabela 3.5.

Tabela 3.6 - Problema resultante

Operação	Vazão Operacional (t/h)	Contaminante	∆M (g/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
1	0,9		405	50	500
2	0,8	В	320	0	400
3	0,75	Ь	2.625	0	3.500
4	0,4		2.320	40	5.840

Realizado o deslocamento e determinado o problema resultante, devese partir para o quarto passo do algoritmo: "Efetuar algoritmo DFA para máximo reuso".

A partir da tabela de oportunidades do problema resultante, 3.6, com o auxílio do software MINEA, construiu-se o DFA para máximo reuso exibido na figura 3.3.

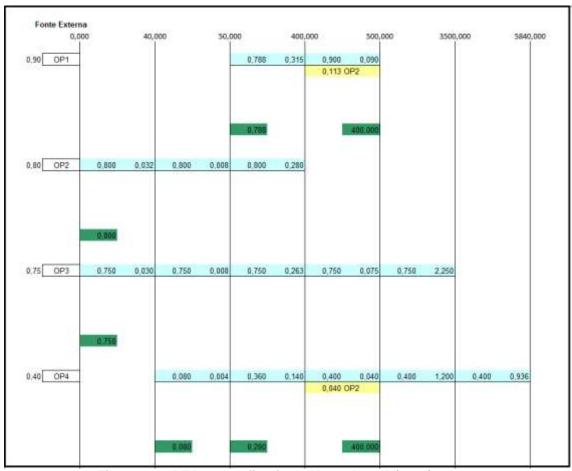


Figura 3.3 - DFA para refinaria de Koppol et al. (2003)

Analisando-se o DFA exibido na figura 3.3, percebe-se que o deslocamento de concentrações viabilizou o reuso da operação 2 nas operações 1 e 4, de forma que parte do efluente daquela operação passa a ser afluente destas operações. A partir da interpretação do mesmo, gerou-se a rede de transferência (RTM) preliminar, quinto passo do algoritmo, exibida na figura 3.4.

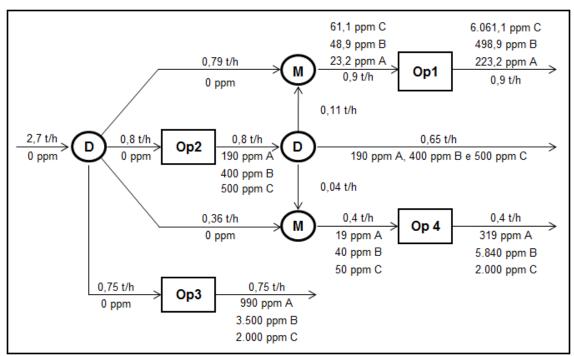


Figura 3.4 - RTM preliminar da refinaria de Koppol et al. (2003)

Observando-se a figura 3.2, "Esquema de blocos do algoritmo proposto", pode-se perceber que, após a realização do sexto passo, caso não haja extrapolação de nenhum limite de concentração, o algoritmo pode ser dado por encerrado, ou é possível buscar uma redução maior no consumo de água primária da rede por meio dos passos opcionais 8 e 9. Como dito no início do capítulo, além de assumir o compromisso de complementar a ferramenta DFA, este trabalho tem como meta reduzir o consumo de água limpa. Diante disto, os passos 8 e 9 serão realizados na busca por um menor consumo do recurso água.

O passo 8 exige a determinação da concentração *pinch* e a seleção das correntes passíveis de regeneração. Analisando-se a figura 3.3, percebe-se que o consumo de água por intervalo do DFA é crescente nos três primeiros intervalos de concentração (0  $\rightarrow$  40 ppm, 40 ppm  $\rightarrow$  50 ppm e 50  $\rightarrow$  400 ppm).

O intervalo de 400 ppm a 500 ppm apresenta uma queda no consumo em comparação ao intervalo anterior. Portanto, a concentração *pinch* do problema é 400 ppm.

Analisando-se, ainda, a figura 3.3, é possível concluir que os efluentes de todas as operações são passíveis de regeneração, uma vez que terminam antes do *pinch*, ou cruzam esta concentração. Portanto, como forma de exemplificação, o efluente da operação 2 será tratado pelos processos de regeneração Lodo Ativado e Osmose Inversa dispostos em série que apresentam eficiência de remoção para os contaminantes A, B e C iguais a 0, 80% e 90% e 99%, 60% e 20%, respectivamente.

Nesta etapa de escolha do processo de regeneração a ser utilizado, é importante estipular como meta um sistema que garanta concentrações dos contaminantes presentes nas correntes regeneradas menores que a concentração *pinch*. Caso não seja estipulada esta meta, não se observará alteração do consumo de água primária da rede transferência de massa, haja visto que este consumo é dado pelo somatório das vazões do intervalo finalizado pela concentração *pinch*.

Após determinado qual(is) corrente(s) será(ão) regenerada(s) e escolhido(s) o(s) processo(s) de regeneração, parte-se para o passo 9 do algoritmo que determina que se calcule as concentrações de saída das correntes que passaram por processos regenerativos. Este cálculo é feito por meio da equação de eficiência de remoção, equação 3.1.

$$ER_k = \frac{C_{k,in} - C_{k,out}}{C_{k,in}}$$
(3.1)

onde  $ER_k$  é a eficiência de remoção para o contaminante K e  $C_{k,in}$  e  $C_{k,out}$  são, respectivamente as concentrações de entrada e saída do contaminante k no processo de regeneração.

Os cálculos exibidos a seguir, por meio da equação 3.1, determinam a concentração de cada contaminante na corrente que deixa a bateria de processos regenerativos.

#### Lodo Ativado

$$0 = \frac{190 - C_{A,out}}{190} :: C_{A,out} = 190 \ ppm$$

$$0.8 = \frac{400 - C_{B,out}}{400} :: C_{B,out} = 80 \ ppm$$

$$0.9 = \frac{500 - C_{C,out}}{500} :: C_{C,out} = 50 \ ppm$$

## Osmose Inversa

$$0.99 = \frac{190 - C_{A,out}}{190} :: C_{A,out} = 1.9 \ ppm$$

$$0.6 = \frac{80 - C_{B,out}}{80} : C_{B,out} = 32 \ ppm$$

$$0.2 = \frac{50 - C_{C,out}}{50} : C_{C,out} = 40 \ ppm$$

Baseando-se na rede de transferência de massa preliminar da refinaria de Koppol *et al.* (2003), figura 3.4, e também nos valores das concentrações dos contaminantes A, B e C no efluente da bateria de processos regenerativos, reconstruiu-se a rede de transferência de massa da refinaria de Koppol *et al.* (2003), quinto passo do algoritmo, exibida na figura 3.5. O resultado do sexto passo do algoritmo, que determina que se realize o balanço material e avalie se há extrapolação de concentrações, também pode ser visto na figura 3.5. Todas as concentrações que foram violadas estão assinaladas em vermelho.

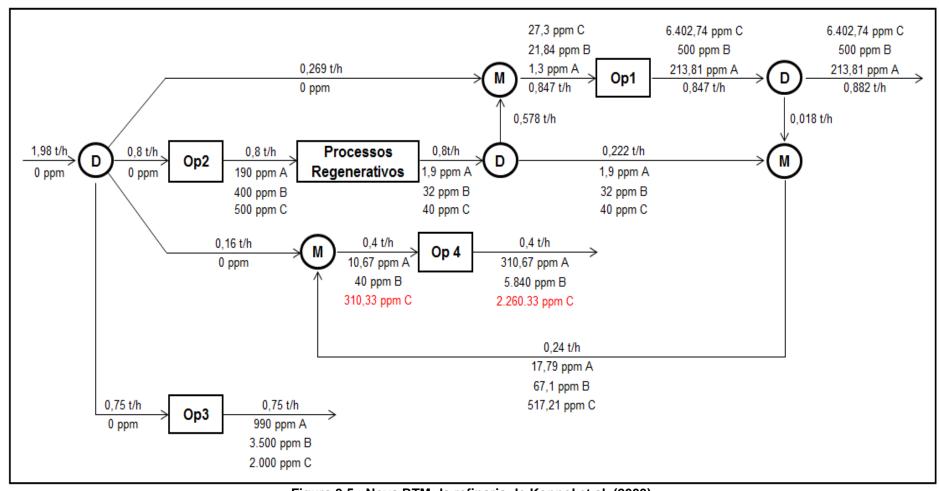


Figura 3.5 - Nova RTM da refinaria de Koppol et al. (2003)

A figura 3.5 indica a obrigatoriedade da continuação do algoritmo proposto, pois os limites de concentração do contaminante C na operação 4 foram violados. Desta forma, o sétimo passo, que instrui a seleção de processos regenerativos visando à adequação das correntes ao processo, é obrigatório.

Uma vez que o objetivo principal é testar a aplicação do algoritmo, a vertente financeira, tratada no quarto capítulo, não está sendo levada em consideração. Desta forma, dentre os processos regenerativos que conseguem tratar o contaminante C disponíveis na tabela 3.2, escolheu-se a flotação a ar dissolvido que apresenta uma eficiência de remoção para o contaminante em questão de 90% e 0 para os demais contaminantes.

Para se reconstruir a RTM e realizar o balanço de massa para verificar se ainda ocorre extrapolação, passos 5 e 6 respectivamente, é necessário calcular a concentração que a corrente tratada deixa o regenerador. Este cálculo, exibido a seguir, é realizado por meio da equação 3.1 já apresentada.

$$0.9 = \frac{310.33 - C_{C,out}}{310.33} \div C_{C,out} = 31 \, ppm$$

Uma vez que a concentração limite de entrada do contaminante C na operação 4 é igual a 50 ppm, como pode ser visto na tabela 3.5, conclui-se que não é necessário a adição de outros processos de regeneração para adequação das correntes ao processo. A versão final da rede de transferência de massa da refinaria de Koppol *et al.* (2003), após a realização dos passos quinto e sexto do algoritmo proposto, pode ser vista na figura 3.6 exibida a seguir.

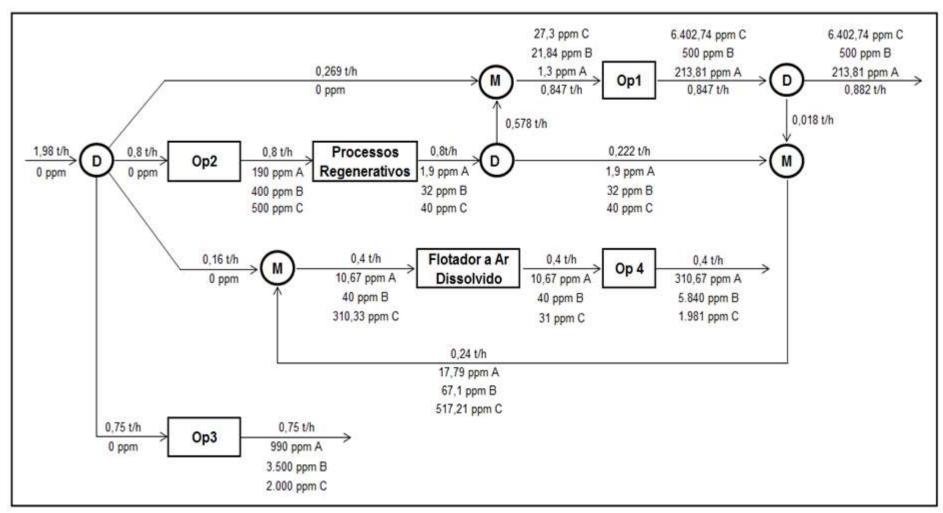


Figura 3.6 - Versão final da RTM da refinaria de Koppol et al. (2003)

Como dito no início deste tópico, após a realização do teste, os resultados obtidos seriam discutidos e a rede proposta seria comparada com a rede original simplificada da refinaria. A figura 3.7, exibida a seguir, apresenta a rede original simplificada da refinaria de Koppol *et al.* (2003).

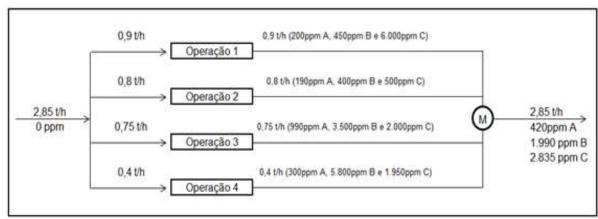


Figura 3.7 - Estrutura original simplificada da refinaria de Koppol et al. (2003).

Desde o início deixou-se claro que esta primeira abordagem não teria nenhum compromisso com a vertente financeira, apenas com a vertente ambiental, ou seja, que a abordagem estava compromissada com a redução de consumo de água primária da rede.

Ao longo da fase de teste do algoritmo, em seu primeiro "loop", o mesmo resultou na RTM preliminar da refinaria de Koppol *et al.* (2003), exibida na figura 3.4. A rede resultante não apresentou violação da concentração limite de nenhum contaminante presente nas correntes e, apresentou uma redução no consumo de água primária de aproximadamente 5,3% em relação à rede original.

Com o intuito de exemplificar o algoritmo proposto e levando-se em consideração o compromisso em reduzir ao máximo o consumo de água limpa, deu-se prosseguimento ao mesmo, por meio da realização dos passos 8 e 9, na busca por um menor consumo do recurso água. Após a realização destes passos, retornou-se ao quinto passo, onde a nova RTM da refinaria de Koppol et al. (2003) foi apresentada, figura 3.5. Dando sequência ao algoritmo, quando foi feito o balanço material na nova rede, observou-se que havia extrapolação do limite de concentração do contaminante C na operação 4. Desta forma, o sétimo passo do algoritmo se tornou obrigatório.

O sétimo passo do algoritmo foi responsável pela adequação ao processo das correntes que apresentaram violação de concentração. Posteriormente a sua realização, retornou-se aos passos 5 e 6 e o resultado obtido, ou seja, a versão final da RTM da refinaria de Koppol *et al.* (2003), exibido na figura 3.6, apresentou uma redução no consumo de água primária de, aproximadamente, 31% em relação a rede original. Os resultados discutidos são resumidos na tabela 3.7 que faz um comparativo do consumo de água da planta antes e depois da aplicação do algoritmo.

Tabela 3.7 - Comparativo entre as redes após aplicação do algoritmo

Redes	Vazão de Água Primária (t/h)	Redução do consumo de Água Primária (%)
Rede Original	2,85	-
Rede Preliminar	2,7	5,3
Rede Final	1,98	31

## 4 Estudo de Caso: Refinaria de Huang et al. (1999)

Após teste do algoritmo proposto na refinaria apresentada por Koppol *et al.* (2003), o procedimento foi aplicado em um estudo de caso envolvendo outra refinaria. Aplicou-se na refinaria de Huang *et al.* (1999) o algoritmo proposto no terceiro capítulo e os resultados obtidos foram discutidos e comparados com os dados do problema original.

## 4.1 Refinaria

Os dados da refinaria utilizada como base para o estudo de caso foram retirados da literatura. Originalmente, Huang *et al.* (1999) os utilizaram na concepção de um problema *retrofit* de uma refinaria. Posteriormente, os dados apresentados no estudo citado foram adequados por Ullmer *et al.* (2005) para a síntese de processos regenerativos. As informações adaptadas utilizadas no problema aqui tratado são provenientes do último trabalho mencionado.

Neste estudo, três contaminantes (Sais, Orgânicos e H<sub>2</sub>S) são considerados nas correntes aquosas. Além disso, a água primária disponibilizada para as operações que necessitam deste recurso na refinaria é captada e tratada em uma estação de tratamento de água (ETA), apresentando dois níveis distintos de qualidade: fresca e purificada. Esta é utilizada em quatro operações dentro da refinaria:

- (a) Dessalgação: água purificada é destinada à dessalgadora com o objetivo de remover os sair inorgânicos (cloretos em sua maioria) presentes na água emulsionada ao óleo cru. Este processo prepara a carga de petróleo para o processo de destilação;
- (b) Lavagem de amônia: na etapa de hidrodessulfurização do diesel pesado e residual, os combustíveis são obtidos por meio de processos de resfriamento/condensação. Nestes processos, simultaneamente, formam-se sais de amônia na forma sólida que provocam problemas relacionados à corrosão e entupimento de tubulações. Desta forma, a lavagem para a remoção destes sais constitui uma operação rotineira na refinaria;

- (c) Fracionamento (destilação): o vapor é injetado na torre fracionadora para fornecer a energia necessária à destilação. O vapor produzido na caldeira requer somente água purificada. Por conveniência, o consumo de água vaporizada no fracionamento é tratado como uma água primária, cuja qualidade é a mesma daquela empregada na dessalinização e na lavagem de amônia:
- (d) Geração de vapor: o *make-up* (reposição) da caldeira é feito com água purificada. Desta forma, o sistema de geração de utilidade quente é tratado como uma unidade consumidora de água. Parte do vapor produzido na caldeira é usada no fracionamento e em outras operações na refinaria. A vazão de entrada destas unidades é determinada por meio da diferença entre a taxa de consumo dos processos de vapor e da taxa de *make-up*. Uma vez que há reciclo de condensados das utilidades de vapor, as saídas da unidade somente levam em conta o *blowdown* (descarte ou purga) e a perda devido a vazamento.

Nas demais operações, três delas requerem uma qualidade de água menos restrita:

- (e) Lavagem de H<sub>2</sub>S com soda: tem como objetivo a purificação final de gás liquefeito de petróleo (GLP). Para isto, uma solução aquosa de soda, preparada com água fresca, é utilizada na extração de enxofre do GLP, contaminando-a com esse composto e com soda.
- (f) Água de resfriamento: similar à caldeira; pelo fato de se estabelecer reciclo e reuso desta água, a entrada da unidade deve ter a qualidade desejável ao *make-up* de um sistema de resfriamento, enquanto que as saídas ocorrem por *blowdown* e perda de evaporação na torre de resfriamento. A água de *make-up* neste caso não requer características tão restritivas de qualidade como aquela que é destinada à caldeira.
- (g) Consumo geral: uma vez que seu consumo total é significante quando comparado a de outras operações, o uso geral de água é tratado como uma "operação" importante para a análise do sistema hídrico da refinaria. Uma série de atividades como limpeza de equipamentos, combate a incêndio, purga, e

outras utilizações rotineiras apresentam uma demanda de água que, se somadas, têm expressividade para o balanço hídrico da planta.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, os dados de processo das unidades consumidoras de água na refinaria e os dados de qualidade das fontes de água primária.

A consideração de perdas no processo é atribuída somente para a torre de resfriamento e a caldeira, destituindo a análise desta ocorrência nas operações de lavagem de H2S e de uso geral. Nas correntes de perda, a concentração de orgânicos é considerada constante e as dos demais contaminantes são consideradas desprezíveis.

Tabela 4.1 - Dados de processo das unidades consumidoras de água na refinaria

Operação	Componente	∆M (g/h)	Vazão Operacional (t/h)	Perda de Vazão (t/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
	Sais (A)	120.000			200	1.800
Dessalgação	Orgânicos (B)	480.000	75	0	100	6.500
	H <sub>2</sub> S (C)	1.875			20	45
Lavagam da	Sais (A)	7.488			10	601
Lavagem de Amônia	Orgânicos (B)	81.721	12,67	0	50	6.500
711101114	H <sub>2</sub> S (C)	3.205			50	303
	Sais (A)	3.610			10	200
Destilação	Orgânicos (B)	104.481	19	0	1	5.500
	H <sub>2</sub> S (C)	2.508			0	132
	Sais (A)	420			10	150
Caldeira	Orgânicos (B)	147	21	18	1	50
	H <sub>2</sub> S (C)	135			0	45
Lavagem	Sais (A)	200			300	375
Lavagem com Soda	Orgânicos (B)	1.200	2,67	0	50	500
Com Coda	H <sub>2</sub> S (C)	1.750			5.000	5.655
	Sais (A)	7.125			300	1.250
Uso Geral	Orgânicos (B)	52.500	7,5	0	50	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)	221			0	29,5
Torro do	Sais (A)	135.300			50	665
Torre de Resfriamento	Orgânicos (B)	0	625	405	15	15
resinamento	$H_2S(C)$	0			0	0

Mirre (2007), de forma análoga, utilizou a refinaria proposta por Huang *et al.* (1999) como base para seu estudo de recuperação e reuso de água na

indústria petroleira. Com base no fluxograma de processos hídricos apresentado por este autor e seus colaboradores, por meio dos valores de carga mássica transferida (ΔM) apresentados por Ullmer *et al.* (2005) e sabendo-se a qualidade da água que alimenta cada operação, Mirre (2007) realizou o balanço de contaminantes em cada operação e em cada ponto de mistura e divisão de correntes da refinaria em questão. Os valores apresentados na tabela 4.1 são provenientes do trabalho deste autor.

Tabela 4.2 - Fontes de água da refinaria (Huang et al., 1999)

Fonte	C	Vazão		
	Sais (A)	Orgânicos (B)	H <sub>2</sub> S (C)	Máxima (t/h)
Fresca (AF)	50	15	0	∞
Purificada (AP)	10	1	0	∞
Dreno de Óleo Cru (TQ)	135	45	400	15

Os valores infinitos indicados para a vazão de água fresca e purificada indicam que estas utilidades estão disponíveis na quantidade que for necessária. Entretanto, é importante notar que sua utilização está atrelada a um custo de captação e tratamento que é discutido mais a frente neste trabalho. Portanto, apesar de serem fontes "inesgotáveis", há de se buscar o mínimo consumo para que se possam diminuir os custos inerentes à maior captação de água e também à maior geração de efluentes, o que demanda maior verba para tratamento, além de impactar menos o meio-ambiente.

Em geral, altas concentrações de H<sub>2</sub>S, sais inorgânicos, e hidrocarbonetos leves podem ser encontradas nos efluentes dos processos de dessalgação, no fracionamento, e na lavagem de amônia. Em virtude disto, a refinaria utilizada como base apresenta uma unidade *stripper* responsável pela remoção destes contaminantes presentes nos efluentes dos processos citados. A tabela 4.3 apresenta as eficiências de remoção (ER) de contaminantes do processo de *stripping*.

Tabela 4.3 - Eficiências de remoção da unidade stripper

Unidade de Tratamento	Contaminante	Eficiência de Remoção	Vazão limite (t/h)
	Sais (A)	0	
Stripper	Orgânicos (B)	0,25	150
	H <sub>2</sub> S (C)	0,95	

Em princípio, não há limitações impostas às concentrações de entrada; no entanto, as concentrações de entrada na unidade podem ser calculadas pelo balanço de massa no misturador dos afluentes do *stripper*. De posse destas concentrações e, sabendo-se a ER da unidade para cada contaminante, é possível calcular a concentração do efluente resultante por meio da equação 3.1.

A figura 4.1 apresenta o fluxograma hídrico base da refinaria adaptado de Mirre (2007) e que será utilizado como base para o presente trabalho. Para simplificar o fluxograma, as operações foram numeradas e as correspondências entre as mesmas e os números adotados são exibidas na tabela 4.4 apresentada anteriormente ao fluxograma. As siglas ETA, AP, AF e TQ que aparecem na figura 4.1 significam, respectivamente, Estação de Tratamento de Água, Água Pura, Água Fresca e Dreno de Óleo Cru (água proveniente da etapa de drenagem do óleo a ser processado).

Tabela 4.4 - Correspondência entre operações e números adotados

Operação	Número
Dessalgação	1
Lavagem de Amônia	2
Torre de Destilação	3
Caldeira	4
Lavagem de H₂S	5
Uso Geral	6
Torre de Resfriamento	7
Stripper	8

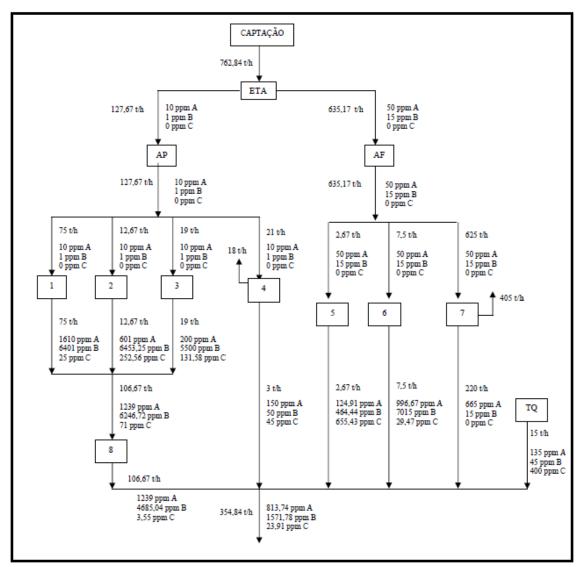


Figura 4.1 - Fluxograma hídrico base da refinaria (adaptado de Mirre, 2007)

Antes de se dar inicio ao estudo de caso, é válido ressaltar dois pontos importantes:

- 1° Como dito no capítulo anterior, os DFA's apresentados neste trabalho foram gerados com auxílio do software MINEA e o apêndice 1 apresenta um pequeno tutorial do programa, onde é possível se familiarizar com as interfaces e os recursos oferecidos pelo mesmo.
- 2° Observando-se a tabela 4.1, pode-se notar que o estudo de caso em questão apresenta duas operações com vazão variável. Antes da utilização do software para a execução da metodologia DFA, é válido dar uma breve explicação acerca do procedimento realizado nos casos em que há operação com vazão de entrada diferente da vazão de saída por conta de perdas ou

ganhos ao longo do processo. O entendimento do procedimento realizado nestas circunstâncias é de suma importância para compreensão do estudo realizado.

## Operações com Vazão Variável

#### Perda de Vazão

Operações que apresentam perda de vazão são abertas em duas novas operações. A primeira nova operação apresenta vazão fixa igual ao valor da vazão de saída da operação original e concentrações de entrada e saída idênticas à mesma. Esta primeira nova operação criada tem por objetivo garantir a transferência de massa da operação original. A segunda nova operação, com vazão dada pela diferença entre as vazões de entrada e saída da operação original, é responsável por representar a perda que ocorre na mesma. Sua concentração de entrada deve ser a mesma da operação original, mas sua concentração de saída deve ser a maior observada na tabela de oportunidades, a fim de se garantir que não haverá reutilização da mesma nas demais operações.

Este procedimento adotado é apenas um artifício para execução da metodologia DFA. Na hora de se gerar a RTM, as concentrações das correntes de saída da operação que apresenta perda são as mesmas da operação original. A figura 4.2 ilustra o procedimento adotado em operações com perda de vazão na hora da construção da RTM.

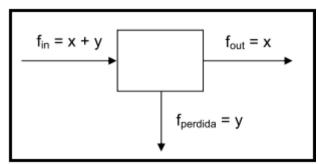


Figura 4.2 - Representação esquemática de operação com perda de vazão

#### Ganho de Vazão

Operações que apresentam ganho de vazão, de forma análoga ao caso anterior, são divididas em duas novas operações. A primeira nova operação

apresenta vazão fixa idêntica à vazão de entrada da operação original e valores de concentração de entrada e saída iguais a da mesma. Esta operação é responsável pela garantia da transferência de massa da operação original. A segunda nova operação é tratada como uma nova fonte de água disponível para o processo. A vazão desta nova fonte é dada pela diferença entre as vazões de entrada e saída da operação original e sua concentração deve ser igual à concentração de saída da mesma.

#### 4.2 Estudo de Caso

Diante da explicação acerca do procedimento adotado nos casos em que há operações com vazão variável, a tabela 4.6 apresenta os dados da tabela 4.1 rearranjados de acordo com o artifício apresentado, possibilitando a execução da metodologia DFA.

Objetivando-se simplificar as RTM's e tabelas, as operações foram identificadas por números, assim como feito na tabela 4.4. Desta forma, a tabela 4.5 apresenta a correspondência atualizada entre operações e números adotados, onde as operações 8 e 9 representam, respectivamente, as perdas de vazão provenientes das operações 4 e 7.

Tabela 4.5 - Correspondência atualizada entre operações e números adotados

Operação	Número
Dessalgação	1
Lavagem de Amônia	2
Torre de Destilação	3
Caldeira	4
Lavagem de H₂S	5
Uso Geral	6
Torre de Resfriamento	7
Caldeira (Perda)	8
Torre de Resfriamento (Perda)	9
Stripper	10

Tabela 4.6 - Dados de processo das unidades consumidoras de água na refinaria rearranjados

Operação	Componente	∆ <b>M</b> (g/h)	Vazão Operacional (t/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
	Sais (A)	120.000		200	1.800
1	Orgânicos (B)	480.000	75	100	6.500
	H <sub>2</sub> S (C)	1.875		20	45
	Sais (A)	7.488		10	601
2	Orgânicos (B)	81.721	12,67	50	6.500
	H <sub>2</sub> S (C)	3.205		50	303
	Sais (A)	3.610		10	200
3	Orgânicos (B)	104.481	19	1	5.500
	H <sub>2</sub> S (C)	2.508		0	132
	Sais (A)	420		10	150
4	Orgânicos (B)	147	3	1	50
	H <sub>2</sub> S (C)	135		0	45
	Sais (A)	200	2,67	300	375
5	Orgânicos (B)	1.200		50	500
	H <sub>2</sub> S (C)	1.750		5.000	5.655
	Sais (A)	7.125		300	1.250
6	Orgânicos (B)	52.500	7,5	50	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)	221		0	29,5
	Sais (A)	135.300		50	665
7	Orgânicos (B)	0	220	15	15
	H <sub>2</sub> S (C)	0		0	0
8	Sais (A)			10	
	Orgânicos (B)	-	18	1	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)			0	
	Sais (A)			50	
9	Orgânicos (B)	-	405	15	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)			0	

Uma vez que a unidade *stripper* é responsável pela adequação do nível de H<sub>2</sub>S, sais inorgânicos e hidrocarbonetos presentes nos efluentes dos processos de dessalgação, fracionamento e lavagem de amônia, ela será adicionada somente no final da rede de transferência de massa. Desta forma, ela não está representada na tabela anterior, pois não será utilizada para construção do DFA.

Fazendo-se uma análise da tabela 4.6, pode-se perceber que o reuso direto, primeiro passo do algoritmo, não é viável, uma vez que em diversos casos, o efluente de uma operação extrapola a concentração de entrada de uma outra operação. Desta forma, o segundo passo do algoritmo deve ser executado.

De acordo com os critérios apresentados no segundo capítulo para determinação de operação e contaminante referência, uma vez que o contaminante C exige as menores concentrações para reuso, ou seja, que apresenta as mais baixas concentrações de entrada nas operações, este contaminante é o referência para este problema. Na determinação da operação referência houve um empate entre as operações 3 e 4, uma vez que ambas apresentam os menores limites de concentração de entrada. Neste caso, o desempate se deu pela análise dos limites de concentração de saída e a operação 4, por apresentar os menores limites, foi eleita referência. A tabela 4.7 resume os resultados atingidos a partir da análise proposta pelo passo 2 do algoritmo.

Tabela 4.7 - Resultados da análise do passo 2 (estudo de caso)

Operação Referência	4
Contaminante Referência	С

Como dito no terceiro capítulo, o software MINEA, para o caso de problema multicontaminantes, apresenta o recurso de deslocamento de concentrações. A tabela 4.8, exibida na próxima página, apresenta o quadro de oportunidades com os limites de concentração do contaminante referência alterados após a realização do deslocamento de concentrações com auxílio do MINEA.

Tabela 4.8 - Dados de processo das unidades consumidoras de água após deslocamento

	Componente		Vazão Operacional (t/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
	Sais (A)	120.000		200	1.800
1	Orgânicos (B)	480.000	75	100	6.500
	H <sub>2</sub> S (C)	1.875		20	45
	Sais (A)	7.488		10	601
2	Orgânicos (B)	81.721	12,67	50	6.500
	H <sub>2</sub> S (C)	3.205		3,2	256,2
	Sais (A)	3.610		10	200
3	Orgânicos (B)	104.481	19	1	5.500
	H <sub>2</sub> S (C)	2.508		0	132
	Sais (A)	420		10	150
4	Orgânicos (B)	147	3	1	50
	H <sub>2</sub> S (C)	135		0	45
	Sais (A)	200	2,67	300	375
5	Orgânicos (B)	1.200		50	500
	H <sub>2</sub> S (C)	1.750		45,9	700,9
	Sais (A)	7.125		300	1.250
6	Orgânicos (B)	52.500	7,5	50	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)	221		0	29,5
	Sais (A)	135.300		50	665
7	Orgânicos (B)	0	220	15	15
	H <sub>2</sub> S (C)	0		0	0
	Sais (A)			10	
8	Orgânicos (B)	-	18	1	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)			0	
	Sais (A)			50	
9	Orgânicos (B)	-	405	15	7.050
	H <sub>2</sub> S (C)			0	

A tabela 4.9, exibida a seguir, apresenta o problema "unicontaminante" resultante construído a partir da tabela 4.8.

Tabela 4.9 - Problema resultante (estudo de caso)

Operação	Componente	$\Delta$ M (g/h)	Vazão Operacional (t/h)	[Entrada Máxima] (ppm)	[Saída Máxima] (ppm)
1		1.875	75	20	45
2		3.205	12,67	3,2	256,2
3		2.508	19	0	132
4		135	3	0	45
5	H <sub>2</sub> S (C)	1.750	2,67	45,9	700,9
6		221	7,5	0	29,5
7		0	220	0	0
8		-	18	0	7.050
9		-	405	0	7.050

O quarto passo do algoritmo exige a efetuação do DFA para máximo reuso. A partir da tabela de oportunidades do problema resultante, 4.9, tendose conhecimento das fontes de água disponíveis na tabela 4.2, e com o auxílio do software MINEA, construiu-se o DFA preliminar considerando-se apenas as vazões fixas, exibido na figura 4.3.

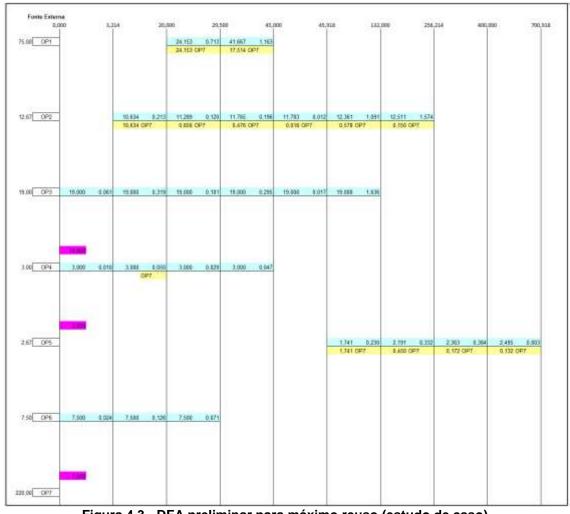


Figura 4.3 - DFA preliminar para máximo reuso (estudo de caso)

Para obtenção do DFA final, a única mudança realizada foi a não reutilização de parte do efluente da operação 7 como afluente da operação 4. Por ser uma baixa demanda de água frente às demais operações, esta reutilização, que requer um processo de regeneração prévio para ajustar a concentração de entrada dos contaminantes não referência, não se mostra uma solução razoável. Portanto, a operação 4 terá como afluente água purificada. A figura 4.4, exibida a seguir, apresenta o DFA final obtido após a mudança proposta.

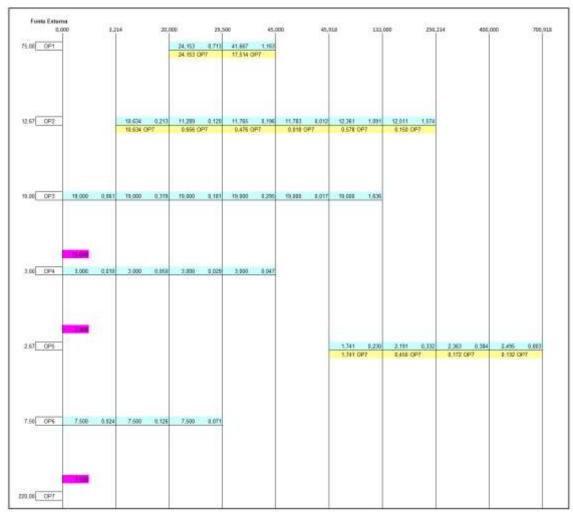


Figura 4.4 - DFA final para máximo reuso (estudo de caso)

A inclusão das operações que representam as perdas de vazão é feita por meio de um balanço de massa entre as correntes efluentes disponíveis na planta. Analisando-se o DFA para máximo reuso, figura 4.3, verifica-se que todas operações apresentam efluentes disponíveis para reuso nas operações 8 e 9. A tabela 4.10 apresenta as vazões e qualidades (em função do

contaminante referência) destas correntes disponíveis para reuso, levando-se em consideração a alteração feita no DFA preliminar.

Tabela 4.10 - Características das correntes disponíveis para reuso

Operação	Vazão (t/h)	[H <sub>2</sub> S] (ppm)
1	41,667	45
2	12,511	256
3	19	132
4	3	45
5	2,495	700,9
6	7,5	29,5
7	163,327	0

Analisando-se a tabela 4.10 apresentada acima, conclui-se que o efluente da operação 7 é o mais adequado para atender a demanda das operações que representam perda de vazão, uma vez que estas operações requerem correntes sem contaminantes (referência). Entretanto, assim como no caso da mudança realizada no DFA preliminar em relação à operação 4, para se atender a demanda da operação 8, que representa a perda de vazão da caldeira (operação 4), optou-se por utilizar água pura (AP). Já no caso da operação 9, que representa a perda de vazão da torre de resfriamento (operação 7), sua demanda foi atendida com água fresca (AF), pois nenhum efluente se adequou à sua demanda.

Realizada a modificação mencionada no DFA preliminar e tendo-se atendido às demandas das operações que representam as perdas de vazão, pôde-se construir a RTM preliminar do estudo de caso. O resultado é exibido na figura 4.5, onde as operações assinaladas em vermelho são aquelas que apresentam vazão variável, as vazões em vermelho são aquelas perdidas nas operações e as concentrações em vermelho são aquelas que extrapolam os limites de uma determinada operação.

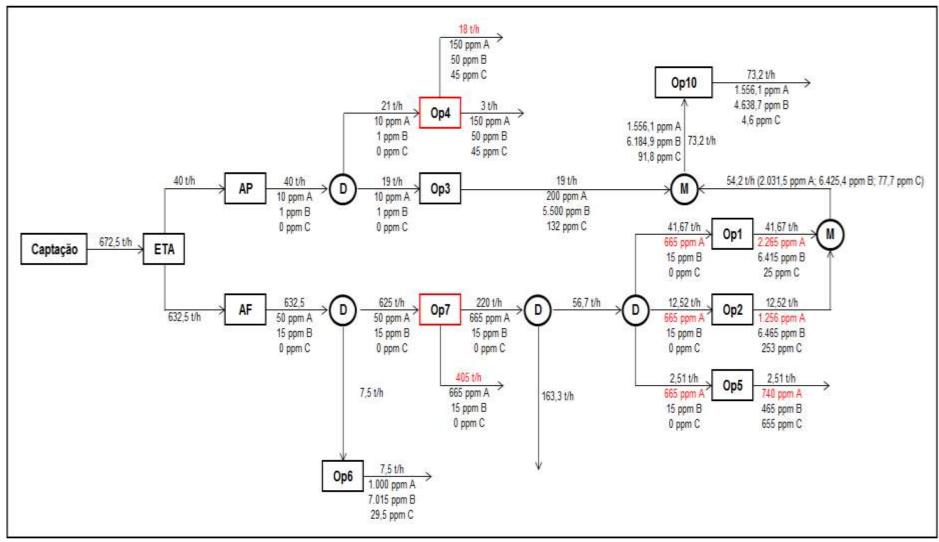


Figura 4.5 - RTM preliminar do estudo de caso

Após a realização dos passos 5 e 6 do algoritmo, onde o resultado é exibido na figura 4.5, pôde-se perceber que houveram violações de concentrações limite em relação ao contaminante A nas operações 1, 2 e 5. Desta forma, o sétimo passo, que instrui a seleção de processos regenerativos visando à adequação das correntes ao processo, é obrigatório.

Observando-se a tabela 3.2, constata-se que dentre os processos regenerativos apresentados, o único que consegue tratar o contaminante A é a osmose inversa que apresenta uma eficiência de remoção de 99%, 60% e 20% para os contaminantes A, B e C respectivamente. Este último contaminante, porém, não está presente em nenhum dos afluentes das operações que apresentaram seus limites violados.

Para se reconstruir a RTM e realizar o balanço de massa para verificar se ainda ocorre extrapolação, passos 5 e 6, respectivamente, é necessário calcular a concentração que a corrente tratada deixa o regenerador. Este cálculo, exibido a seguir, é realizado por meio da equação 3.1 já apresentada.

• Operações 1, 2 e 5

$$0,99 = \frac{665 - C_{A,out}}{665} :: C_{A,out} = 6,65 \ ppm$$

$$0.6 = \frac{15 - C_{B,out}}{15} : C_{B,out} = 6 ppm$$

Comparando-se os valores obtidos com a tabela de oportunidades original do problema, tabela 4.1, conclui-se que não é necessária a adição de outros processos de regeneração para adequação das correntes ao processo. A nova RTM obtida após a adição dos processos regenerativos pode ser vista na figura 4.6.

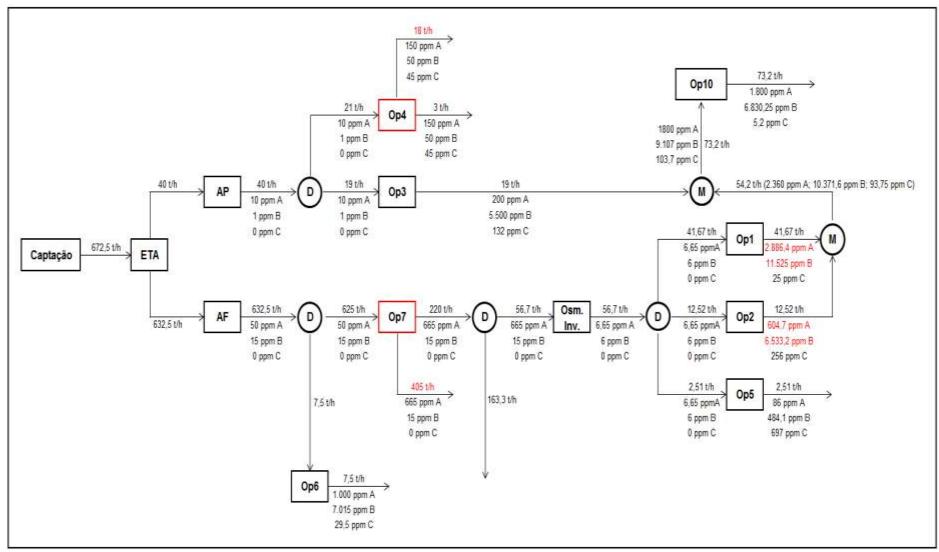


Figura 4.6 - Nova RTM do estudo de caso

Observando-se a figura 4.6, percebe-se que os limites de concentração de saída das operações 1 e 2, mesmo após a alocação de processos regenerativos, continuam sendo violados. Para sanar este problema, completou-se a vazão das operações com água purificada. Desta forma, a RTM gerada após este procedimento apresenta uma captação de 33,5 t/h de água purificada a mais para atender as 33,33 t/h e 0,15 t/h de água necessárias para completar a vazão das operações 1 e 2 respectivamente. O resultado obtido pode ser observado na figura 4.7, exibida na página seguinte.

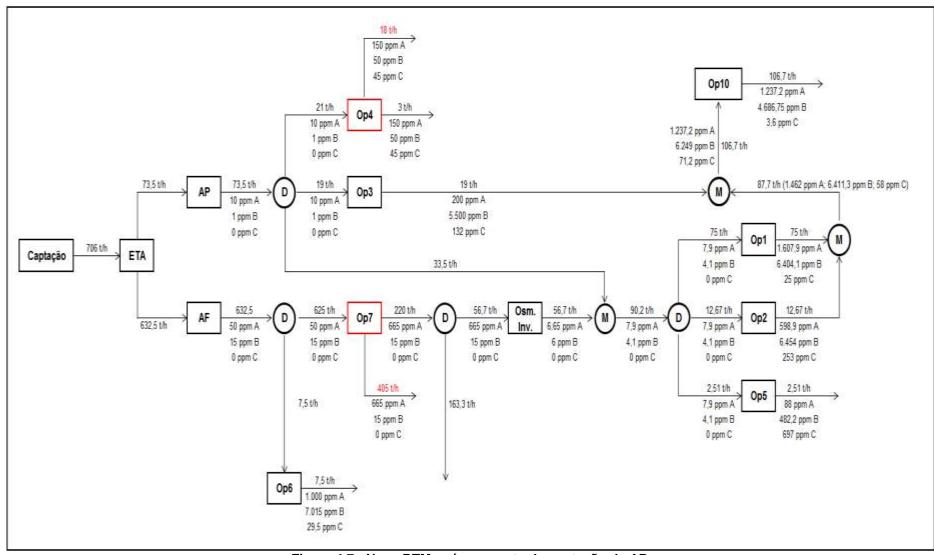


Figura 4.7 - Nova RTM após aumento da captação de AP

Uma vez que não houve extrapolação dos limites de concentração, após a realização do sexto passo, o algoritmo pode ser dado por encerrado. É válido lembrar que existe, ainda, a opção de se buscar reduzir ainda mais a captação de água primária da rede por meio da realização dos passos 8 e 9 como feito no problema exemplo estudado no terceiro capítulo.

Analisando-se comparativamente as redes de transferência de massa original e a final obtida por meio do algoritmo, percebe-se que esta apresenta uma vantagem "ambiental" em relação àquela, uma vez que resulta em uma planta de menor captação de água primária, bem como de emissão de efluentes por conta do reuso de correntes entre os processos. A tabela 4.11 faz um comparativo do consumo de água da planta antes e depois da aplicação do algoritmo.

Tabela 4.11 - Comparativo entre as redes do estudo de caso após aplicação do algoritmo

Redes	Vazão de Água Primária (t/h)	Redução de Água Primária (%)
Rede Original	762,84	-
Rede Final	706	7,5
	E ' ~   E(  4 /4/ )	
	Emissão de Efluentes (t/h)	Redução de Emissão de Efluentes (%)
Rede Original	339,84*	Redução de Emissão de Effuentes (%)

Na tabela 4.11 não se considerou como efluente a fonte de água TQ para a rede original, uma vez que ela não foi considerada como efluente na rede final. Dessa forma, ao invés de serem considerados 354,84 t/h de efluente, foram considerados 339,84 t/h de efluente.

Apesar desta vantagem "ambiental", os custos inerentes à instalação dos processos regenerativos podem proporcionar uma planta mais onerosa caso não compensem a redução dos gastos atrelados à captação de água primária.

## 4.3 Análise Econômica

É comum em estudos que envolvem o gerenciamento dos recursos hídricos a avaliação dos resultados obtidos com base em critérios ambientais, o que envolve a redução da captação de água e até mesmo do descarte de efluentes. Neste estudo de caso apresentado, a análise não foi diferente. Entretanto, a vertente financeira não pode ser negligenciada. Os critérios econômicos, em grande parte das análises, têm a responsabilidade de apontar, em conjunto com os critérios ambientais, a alternativa mais adequada dentre os cenários obtidos.

Toda prática empresarial que envolve a questão da redução do impacto ambiental por meio da redução da captação de água e da emissão de efluentes apresenta benefícios financeiros diretos e indiretos. Em paralelo aos ganhos diretos, relacionados à redução dos custos de captação e emissão de efluentes, existe uma espécie de maior apreciação da imagem da empresa frente às demais concorrentes, o que acaba por valorizar suas ações na bolsa de valores, por exemplo. Esta valoração empresarial, explicada pela adoção do pensamento verde por parte da sociedade atual, pode ser vista como um benefício econômico indireto, que é de difícil mensuração. Consequentemente, a análise econômica de projetos relacionados às reduções de impactos ambientais dificilmente levará em conta todos os aspectos existentes. Além disso, embora esta análise não leve em consideração os gastos relacionados às mudanças de arranjo de tubulação propostas, bem como aos custos extras de bombeamento, ou até mesmo à inclusão de novos equipamentos eventualmente necessários, para uma avaliação mais apurada, a inclusão destes gastos é imprescindível. Apesar da imprecisão atrelada, este critério é útil no sentido de orientar tomadas de decisão.

Com o intuito de se avaliar o desempenho das redes de transferência de massa obtidas por meio do algoritmo proposto, além da redução da captação de água, os custos totais das redes também foram utilizados na análise. Neste estudo, utilizaram-se os dados econômicos apresentados no trabalho de Mirre (2007). Os dados utilizados pelo autor referentes à captação de água e ao descarte de efluentes foram adaptados dos trabalhos de Takama et al. (1980) e Wang e Smith (1994a). Considerando-se os processos de tratamento que

compõem a ETDI, Mirre (2007) obteve os dados referentes ao separador API e ao tratamento biológico do trabalho de Gunaratnam *et al.* (2005), enquanto que os referentes ao flotador a ar dissolvido, por não haver informações, foram considerados similares ao de uma unidade de coagulação, sedimentação e filtração, disponível no trabalho de Takama *et al.* (1980). A unidade de osmose inversa, por sua vez, teve seus dados estimados a partir do trabalho de Azevedo *et al.* (1999). Como a Refinaria utilizada como base para este estudo, bem como os processos regenerativos para tratamento dos efluentes são provenientes do trabalho de Mirre (2007), os dados econômicos também foram retirados do trabalho deste autor e são apresentados nas tabelas 4.12 e 4.13, onde f é a vazão da corrente que alimenta a operação em t/h.

Tabela 4.12 - Correlações de custos (adaptado de Mirre, 2007)

	Custo de Investimento (U\$)	Custo Operacional (U\$/h)
Regeneração (Stripper)	16.800 x f <sup>0,7</sup>	1,0 x f
Água Pura	-	0,3 \$/t
Água Fresca	-	0,1 \$/t
Efluente de Descarte	-	0,03 \$/t

Tabela 4.13 - Correlações de custos dos processos de regeneração (adaptado de Mirre, 2007)

Processo	Custo de Investimento (U\$)	Custo Operacional (U\$/h)
Separador API	4.800 x f <sup>0,7</sup>	0
Flotador a Ar Dissolvido	12.600 x f <sup>0,7</sup>	0,0067 x f
Tratamento Biológico	12.600 x f <sup>0,7</sup>	0,0067 x f
Osmose Inversa	49.884 x f <sup>0,7</sup>	0,177 x f

As análises de custo foram realizadas em uma base anual, levando-se em conta a média de horas operadas pela planta proposta por Wang e Smith (1994a). Considerando-se que as plantas operam cerca de 8.600 horas em um ano, as tabelas 4.14, 4.15 e 4.16, apresentam os resultados da análise econômica.

Tabela 4.14 - Custos de investimentos

Investimento	Rede Original	Rede Final
Captação de Água Pura	-	-
Captação de Água Fresca	-	-
Efluente de Descarte	-	-
Stripper	441.508,32	441.508,32
Separador API	-	-
Flotador a Ar Dissolvido	-	-
Tratamento Biológico	-	-
Osmose Inversa	-	842.305,06
Total	441.508,32	1.283.813,38

Tabela 4.15 - Custo anual operacional

Operacional	Rede Original	Rede Final
Captação de Água Pura	329.388,60	189.630,00
Captação de Água Fresca	546.246,20	543.950,00
Efluente de Descarte	87.678,72	73.016,58
Stripper	917.362,00	917.362,00
Separador API	-	-
Flotador a Ar Dissolvido	-	-
Tratamento Biológico	-	-
Osmose Inversa	-	86.308,74
Total	1.880.675,52	1.810.267,32

Tabela 4.16 - Custo anual total referente ao primeiro ano

Total	Rede Original	Rede Final
Custo Anual	2.322.183,84	3.094.080,70

Analisando-se a tabela de custo anual total referente ao primeiro ano, tabela 4.16, e considerando-se que o aporte financeiro para compra dos equipamentos é realizado integralmente no primeiro ano, percebe-se que a rede final apresenta custo superior em relação à rede original. Entretanto, a quantia desembolsada para aquisição dos equipamentos é um gasto realizado apenas uma vez. Portanto, levando-se em consideração que o tipo de negócio aqui tratado é duradouro, a rede final, por apresentar menor custo operacional, é mais vantajosa financeiramente, uma vez que as plantas funcionarão por tempo suficiente para compensar a diferença dos custos de investimento. A figura 4.8 apresenta a evolução do custo total cumulativo dos cenários ao longo de quinze anos.

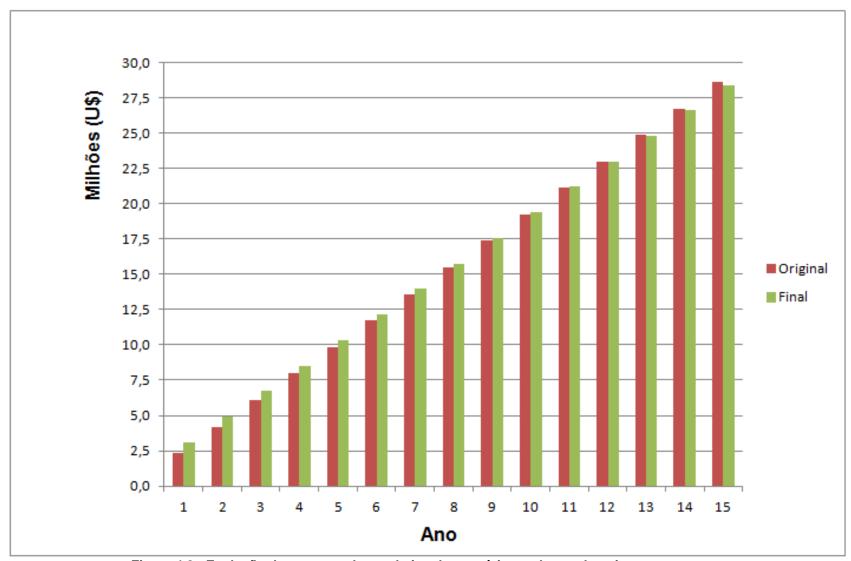


Figura 4.8 - Evolução do custo total cumulativo dos cenários ao longo de quinze anos

Analisando-se o gráfico, percebe-se que, apesar da rede proposta apresentar maior custo total no primeiro ano, decorrente da maior necessidade de investimentos, seu custo operacional é inferior em relação à rede original. Por conta da redução na captação de água e da emissão de poluente possibilitada pela aplicação do algoritmo proposto, a rede final, em apenas doze anos, foi capaz de compensar o custo inerente aos investimentos, mostrando-se mais vantajosa, tanto em termos financeiros, quanto em termos de impacto ambiental.

# 5 Conclusões e Sugestões

O objetivo deste trabalho era, diante da importância do melhor gerenciamento dos recursos hídricos nos dias atuais e da oportunidade existente quando se trata da técnica DFA voltada para processos que envolvem multicontaminantes abordando regeneração diferenciada, propor um algoritmo eficaz para contemplar a situação descrita. Com intuito de testá-lo, o mesmo foi aplicado em um estudo de caso. Os passos do algoritmo foram sendo seguidos conforme se avançava no mesmo e, no final, uma nova rede de transferência de massa foi proposta. A análise do desempenho da rede foi realizada levando-se em consideração a vertente ambiental e a financeira. Em primeira instância, a rede proposta se mostrou um pouco mais onerosa por conta do capital aportado para os investimentos estruturais necessários com os equipamentos de regeneração, sendo desfavorável em relação à rede original, porém mais favorável ambientalmente. Para esta análise se utilizou dados econômicos referentes à captação de água, ao despejo de efluentes e aos custos de investimento. Entretanto, por conta do menor custo operacional da nova rede, proporcionado pela redução na captação de água e da emissão de poluente, o aporte inicial pôde ser recuperado em doze anos, fazendo com que a rede proposta fosse mais vantajosa nas duas vertentes consideradas, ou seja, a ambiental e a financeira. Aquela por conta da redução da captação de água primária e esta por conta dos ganhos diretos e indiretos provocados; os indiretos ligados à valoração da imagem da empresa em relação às concorrentes e os diretos atrelados aos resultados observados na análise econômica realizada.

Em suma, os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que a partir da análise comparativa das RTM's, pôde-se verificar a eficácia do algoritmo proposto, tornando a ferramenta DFA mais robusta.

O estudo de caso apresentado no capítulo anterior, bem como o exemplo em que se testou o algoritmo proposto, são simplificações de casos reais. Entretanto, apesar das simplificações realizadas, os resultados obtidos e as conclusões não são inválidos. Em processos reais, há uma série de contaminantes que devem ser removidos para que o produto final atinja as

especificações desejadas, um número maior de processos dentro de uma refinaria, bem como processos que envolvem uma complexidade maior. Dessa forma, como primeira sugestão, a proposta de se estudar a implantação do algoritmo em plantas de refino considerando-se uma quantidade maior de contaminantes e que sejam mais fiéis à realidade, trata-se de uma ideia promissora.

Segundo Perlingeiro (2005), um método heurístico consiste numa metodologia baseada em regras práticas que não são deduzidas matematicamente a partir de princípios físicos, mas que são validadas pelo uso repetitivo em experiências passadas. O método heurístico consiste em aplicar em cada estado a regra mais apropriada nas circunstâncias vigentes, levando a um estado seguinte. Desta forma, a busca heurística resulta em apenas um fluxograma, que não necessariamente é o ótimo, mas que, dependendo da qualidade das regras utilizadas, pode se encontrar próximo da solução ótima. Apesar de não necessariamente atingir a melhor solução, a grande vantagem dos métodos heurísticos está na praticidade de aplicação, sendo, portanto, um bom ponto de partida para a busca de soluções mais refinadas.

Levando-se em consideração os conceitos apresentados no parágrafo anterior, como segunda proposta de mudança, sugere-se a aplicação de um método evolutivo para se aprimorar progressivamente as redes de transferência obtidas, buscando-se soluções mais elaboradas.

Um problema comum para a maioria dos métodos de gerenciamento de água é a determinação de um contaminante de referência quando se trata de processos que apresentam múltiplos contaminantes. Uma escolha assertiva é fundamental, uma vez que os cálculos de todos os outros contaminantes são baseados no contaminante de referência e que todos eles utilizam a mesma vazão para atender suas transferências de massa. Em seu trabalho, Calixto *et al.* (2015) apresentam um novo e robusto algoritmo para determinar o contaminante referência ao aplicar o DFA em problemas envolvendo redes de água. Além disso, o trabalho apresenta um método preditivo de violação que informa quais contaminantes violam (ou podem viola) os limites de concentração e sua respectiva operação.

Diante da aplicabilidade a este trabalho e da vantagem em se trabalhar com um método preditivo, como terceira sugestão, propõe-se a incorporação destes métodos ao algoritmo proposto neste trabalho.

O presente trabalho utilizou informações acerca de processos regenerativos presentes no trabalho de Mirre (2007) para determinação das possíveis formas de regeneração diferenciada dos contaminantes presentes, uma vez que a refinaria utilizada no estudo de caso era a mesma do trabalho mencionado. Entretanto, Delgado (2008), no capítulo terceiro de seu trabalho, em que a autora desenvolveu procedimentos para síntese de sistemas de regeneração diferenciada e para o tratamento final distribuído de efluentes, visando à mínima vazão de consumo de água e de efluente gerado, a seleção e determinação da sequência de técnicas de tratamento, e o tratamento distribuído do efluente final, propôs um procedimento para escolhas de processos de regeneração. Como terceira sugestão, instrui-se o acoplamento do procedimento proposto por Delgado (2008) na tomada de decisão de qual processo de regeneração utilizar, de forma a viabilizar uma solução ótima que englobe o equilíbrio entre a vertente financeira e ambiental.

Como última sugestão, levando-se em consideração que o tratamento de efluentes não foi o foco do presente trabalho, mas que, por conta do impacto ambiental causado pelo despejo de correntes de processo em águas pluviais, está totalmente em sintonia com a preocupação em relação ao meio ambiente, recomenda-se buscar uma sinergia entre o algoritmo proposto e o algoritmo apresentado no trabalho de Húngaro (2005), onde o autor propôs um procedimento para a síntese redes de tratamento distribuído de efluentes líquidos.

# 6 Referências Bibliográficas

- AZEVEDO, C.A.L., KAYANO, C.A.S., ABREU, G.M.R., SALVESTRO, R.E. Reutilização de efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo, Trabalho de Conclusão de Curso de Pós-Graduação em Controle da Poluição Ambiental, FAAP / CENAP, São José dos Campos, SP, 1999.
- BARROS, W.P. **Da Outorga do Direito de Uso da Água**. 2005. Palestra proferida no 1º Seminário do Centro de Estudos do Tribunal de Justiça Direitos da Água em 29 mar. 2005.
- BELMONTE, J.P.C. Integração refino-petroquímica: Identificação de Oportunidades para Conservação e Uso Racional da Água. Projeto Final de Curso de Graduação. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.
- CALIXTO, E.E.S. Procedimento Total Site na Síntese de Redes de Águas com Múltiplos Contaminantes. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M.C., PEDRO NUNES, C. **Improvements for mass-exchange networks design**. Chemical Engineering Science, 54, 1649-1665, 1999.
- COLLARES, S. Avaliação do Uso de Recursos Hídricos em Refinarias de Petróleo: Um Estudo de Caso na Petrobras. Dissertação de Mestrado.
   Sistema de Gestão da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.
- CUNHA, F.R., MIRRE, R.C., SANTOS, R.P. Minimização de efluentes aquosos na indústria de processos químicos: o caso de uma refinaria de petróleo. Projeto Final de Curso de Graduação. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- DAE, Departamento de Água e Esgoto de São Caetano do Sul. A
   Distribuição de Água no Mundo. Disponível em:
   <a href="http://www.daescs.sp.gov.br/index.asp?dados=ensina&ensi=planeta">http://www.daescs.sp.gov.br/index.asp?dados=ensina&ensi=planeta</a>>.

Acessado em: 08 de Maio de 2015.

- DELGADO, B.E.P.C. Minimização de Efluentes Aquosos em Plantas Industriais Extensão do Algoritmo Diagrama de Fontes de Água para Regeneração Diferenciada. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- DELGADO, B.E.P.C., MIRRE, R.C., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. Water Sources Diagram for Multiple Contaminants: Maximum Reuse. Chemical Engineering Science, 2007.
- DELGADO, B.E.P.C. Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- DUNN, R.F., WENZEL, H. Process integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 1: Design for single contaminants. Clean Products and Processes, vol.3, no 3, pp. 307-318, November, 2001.
- EI-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V. **Mass exchanger networks.** AIChE Journal, vol. 35, n.º 8, pp. 1233, 1989.
- FENG, X., BAI, J., ZHENG, X. On the use of graphical method to determine the targets of single-contaminant regeneration recycling water systems. Chemical Engineering Science, vol. 62, pp. 2127-2138, 2007.
- FENG, X., SEIDER, W.D. New Structure and Design Methodology for Water Networks. Process Design and Control; vol. 40, pp. 6140-6146, 2001.
- FRANÇA, A. L. F. **Minimização do Consumo de Água e da Geração de Líquidos em Siderurgia**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

- GOMES, J. F. S. **Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- GOMES, J.F.S., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. **Design Procedure for Waste Water Minimization: Single Contaminant**. Journal of Cleaner Production, 15, 474-485, 2007.
- GOMES, J.F.S., MIRRE, R.C., DELGADO, B.E.P.C., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. Water Sources Diagram in Multiple Contaminant Processes: Maximum Reuse. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 1667-1677, 2012.
- GÓMEZ, J., SAVELSKI, M. & BAGAJEWICZ, M. On a systematic design procedure for water utilization systems in refineries and process plants. Chemical Engineering Communications, submitted, 2000.
- GUNARATNAM, M., ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A., KIM, J.-K., SMITH, R. **Automated design of total water systems.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 588-599, 2005.
- HIGA, C.M., PENHA, N.P. Minimização de Efluentes Aquosos: O Caso de Uma Refinaria de Petróleo. Projeto Final de Curso de Graduação. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
- HUANG, C-H., CHANG, C-T., LING, H-C. A Mathematical Programming Model for Water Usage and Treatment Network Design. Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 2666-2679, 1999.
- HUNGARO, L.M. Desenvolvimento de algoritmo para síntese de tratamento distribuído de efluentes líquidos. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.

- IMMICH, A.P.S., GUSATTI, M., MELLO, J.M.M., GUELLI, U. SOUZA, S.M.A., PESSOA, F.L.P., ULSON DE SOUZA, A.A. **Application of the Water Source Diagram (WSD) Procedure to Water use Minimization in a Batchy Process**. EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICALENGINEERING, 2007, Proceedings of ECCE-6, Copenhagen, Denmark, 1-14, 2007.
- KARTHICK, R., KUMARAPRASAD, G., SRUTI, B. **Hybrid Optimization Approach for Water Allocation and Mass Exchange Network**. Resources,
  Conservation and Recycling, 54 (11), 783-792, 2010.
- KOPPOL, A. P. R., BAGAJEWICZ, M. J., DERICKS, B. J., SAVELSKI, M. J. On Zero Water Discharge Solutions in Process Industry. Advances in Environmental Research, v. 8, p. 151-171, 2003.
- KOPPOL, A.P.R., BAGAJEWICZ, M.J. Financial Risk Management in the Design of Water Utilization Systems in Process Plants. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 42, p. 5249–5255, 2003.
- KUMARAPRASAD, G., MUTHUKUMAR, K. Design of Mass Exchange Network and Effluent Distribution System for Effective Water Management. Journal of Cleaner Production, 17(17), 1580-1593, 2009.
- KUO, W.C.J., SMITH, R. Designing for the interactions between water-use and effluent treatment. Transactions of International Chemical Engineering, Part A; vol. 76, pp. 287-301, 1998.
- MACEDO, Jorge. Águas & Águas. 3 ed. Minas Gerais: CRQ-MG, 2007.
- MAGALHÃES, C.C. Minimização de Efluentes Aquosos em Refinarias
   Usando DFA Análise da utilização de Processos de Regeneração.
   Projeto Final de Curso de Graduação. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- MARQUES, S.V. **Minimização do Consumo de Água e da Geração de Efluentes Aquosos Estudos de Casos.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, Agosto, 2008.

- MELO, A.R. **Uso Integrado e Eficiente da Água nas Indústrias Têxteis Catarinenses**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.
- MIRRE, R.C., SANTOS, R.P., DELGADO, B.E.P.C., PESSOA, F.L.P. **Application of WSD Procedure to Petroleum Industry**. Proceedings of the 17th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2006), 9th Conference "Process Integration, Modelling and Optimization of Energy Saving and Pollution Reduction", CD-ROM, Prague, Czech Republic, 1-16, August, 2006.
- MIRRE, R.C. Recuperação e Reuso de Água na Indústria de Petróleo: Síntese de Redes de Transferência de Massa. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. Reuso de Efluentes Industriais em Refinarias de Petróleo Usando o Método DFA para Sistemas Regenerativos. Ambi-Agua, Taubaté, v. 6, n. 3, p. 127-151, 2011. (http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.545).
- MIRRE, R. C. Metodologia para o Gerenciamento Sustentável do Reuso de Águas e Efluentes Industriais por meio da Integração de Processos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, Agosto de 2012.
- NAICE, F. P. **Automatização do Diagrama de Fontes de Água.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.
- Notas de aula da disciplina Integração de Processos, EQE723. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, Junho - Agosto de 2014.

- OLESEN, S.G., POLLEY, S.G. A simple methodology for the design of water networks handling single contaminants. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A, vol. 75, 199
- PERLINGEIRO, C.A.G. Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2005.
- PESSOA, Fernando L. P. **Diagrama de Fontes de Água (DFA)**. Apostila do Curso sobre Metodologia TECLIM para Otimização Ambiental Ferramentas para Minimização do Uso de Água em um Ambiente Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.
- REBOUÇAS, A. C. **Água no Brasil: Abundância, Desperdício e Escassez**. Bahia Análise & Dados, Salvador, v. 13, n. especial, p. 341-345, 2003. Disponível em: <a href="http://www.icb.ufmg.br/labs/benthos/index\_arquivos/pdfs\_pagina/Minicurso/pag\_341.pdf">http://www.icb.ufmg.br/labs/benthos/index\_arquivos/pdfs\_pagina/Minicurso/pag\_341.pdf</a>>. Acessado em: 27 de Abril de 2015.
- REBOUÇAS, A. da C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A. da C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. São Paulo: Escrituras, 1999. cap. 1, 717p.
- SANTOS, R.P. Extensão e Automatização do Diagrama de Fontes de Água Usado no Gerenciamento e Redução do Consumo de Água em Plantas Industriais. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de ProcessosQuímicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- SCARLATI, P.R.S. Redução do Consumo de Água na Indústria Petroquímica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.
- SOUZA, A.A.U. *et al.* **Application of Water Source Diagram (WSD) Method for the Reduction of Water Consumption in Petroleum Refineries**. Resources, Conservation and Recycling, v. 53, p. 149-154, 2009.

- SOUZA, A.A.U. et al. The Modified Water Source Diagram Method Applied to Reuse of Textile Industry Continuous Washing Water. Resources, Conservation and Recycling, v. 54, p. 1405-1411, 2010.
- STELLING, R.J. **Síntese Combinada de Redes de Equipamentos de Transferência de Massa e de Trocadores de Calor**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- ULLMER, C., KUNDE, N., LASSAHN, A., GRUHN, G., SCHULZ, K. WADOTM: Water design optimization methodology and software for the synthesis of process water systems. Journal of Cleaner Production, 13, 485-494, 2005.
- UNEP UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. In Defence of the Environment, Putting Poverty to the Sword. Disponível em: <a href="http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?ArticleID=3810&DocumentID=288">http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?ArticleID=3810&DocumentID=288</a>>. Acessado em: 06 de maio de 2015.
- XAVIER, M.F. Reuso e Minimização do Consumo de Água em Indústrias
   Químicas Utilizando a Regeneração Diferenciada de Contaminantes. 2009.
   148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro Tecnológico,
   Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- WANG, B., FENG, X., ZHANG, Z. A Design Methodology for Multiple-Contaminant Water Networks with Single Internal Water Main. Computers and Chemical Engineering, vol. 27, n.º7, pp. 903-911, 2003.
- WANG, Y.P., SMITH, R. **Wastewater Minimisation.** Chemical Engineering Science, 49 (7), 981-1006, 1994a.
- WANG, Y., SMITH, R. **Wastewater Minimization with flowrate constraints.** Chemical Eng Res. Des., vol 73, pp 889, 1995.

# 7 Apêndices

#### 7.1 Tutorial MINEA

O MINEA é um programa desenvolvido em plataforma Microsoft Excel<sup>®</sup> a partir do estudo de Santos (2007), na Escola de Química (UFRJ), como uma ferramenta de automação do método Diagrama de Fontes de Água (DFA). Sua principal utilidade está proporcionar cálculos rápidos na geração do DFA, tornando mais prática a identificação de oportunidades de reuso em processos industriais. Assim, fornece ao usuário informações acerca da rede de transferência de massa com consumo mínimo de água, embora não ilustre a estrutura da rede nem realize seu balanço material, deixando para o usuário a análise das propostas de reuso.

A interface do programa permite indicar restrições como proibições de correntes para reuso, perda e/ou ganho de vazão, operações com vazão fixa, bem como análise de possibilidade de deslocamento quando se considera simultaneidade na transferência de componentes (análise de múltiplos componentes).

Ao abrir o programa e prepará-lo para uso, é necessário habilitar macros, clicando na opção que disponibiliza esta função (Figura 7.1).



Figura 7.1 - Tela inicial para habilitar a macro do MINEA

Se não for possível habilitar esta função com este procedimento inicial, deve-se então verificar se o aplicativo Excel está no nível de segurança avançado, sendo necessário modificá-lo para nível médio, em "Ferramentas" e "Opções". Na janela Opções, deve-se clicar na aba "Segurança" e em seguida clicar em "Segurança de macro" (Figura 7.2),

para então marcar a opção de nível médio, e clicar em OK (Figura 7.3). Após isto, deve-se fechar o programa em Excel e reabri-lo em seguida.

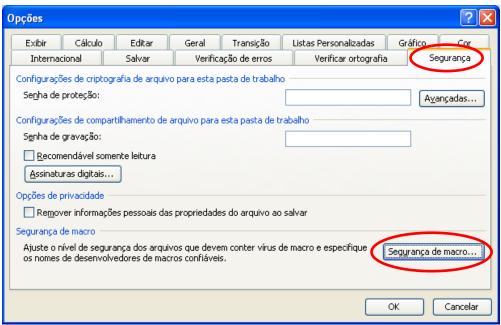


Figura 7.2 - Tela de opções para habilitar macros no Excel

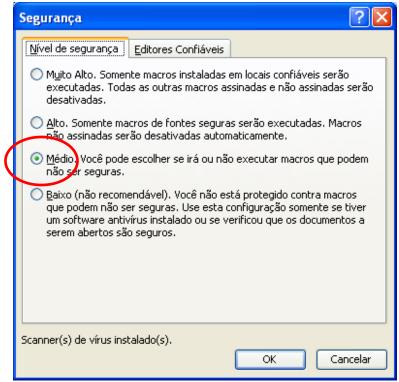


Figura 7.3 - Tela de segurança para habilitar macros no Excel

Ao reabrir o programa MINEA, com a macro habilitada, tem-se a tela conforme mostrada na Figura 7.4, e os campos podem então ser preenchidos com os respectivos dados referentes à: vazão (em t/h); concentração de entrada (em ppm); concentração de saída (ppm); perda ou ganho de vazão

(t/h) em determinada operação, se houver; indicação de vazão menor ou igual à atual; indicação de concentração de fontes externas (limitada a três fontes).

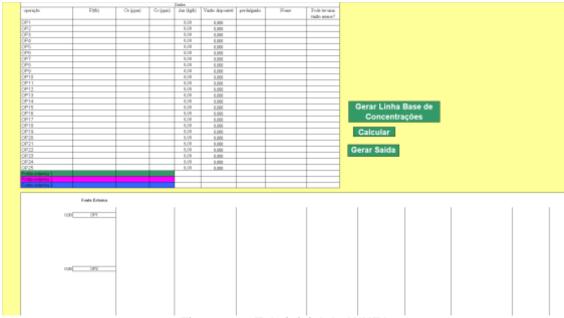


Figura 7.4 - Tela inicial do MINEA

A Figura 7.5 focaliza a tabela na qual as informações de entrada devem ser inseridas. Assim, com os dados de vazão (F (t/h)) e concentração de entrada ( $C_e$ ) e de saída ( $C_s$ ) em cada operação identificada e nomeada opcionalmente (Coluna "Nome"), o programa realiza o cálculo da carga mássica transferida na operação ( $\Delta$ m), em kg/h. A coluna de vazão disponível em cada operação indica o valor que pode ser reutilizado, descontando a perda ou o ganho de vazão informado. Por convenção neste programa, valores positivos de vazão indicam perda e valores negativos para ganho. Tem-se ainda a opção de indicar se a vazão em uma dada operação pode ser menor que a indicada no campo F (t/h), ou se este valor deve ser fixado, por conta de restrição de vazão; a indicação é realizada simplesmente digitando "Sim" ou "Não".

				Dados				
operação	F(th)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (kgh)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma
								vazão menor?
0P1				0,00	0,000			
OP2				0,00	0,000			
OP3				0,00	0,000			
0P4				0,00	0,000			
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0.000			
Fonte externa 1								
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.5 - Tabela de dados do MINEA

Após preencher a tabela de dados, deve-se clicar em "Calcular" para que o programa determine os respectivos valores na coluna de Δm (kg/h). Em seguida, deve-se clicar em "Gerar Linha Base de Concentrações", o que permite ao programa definir a sequência ordenada de concentrações por intervalos na estrutura inicial do DFA. Logo após, deve-se clicar novamente em "Calcular", e então o programa gera o DFA, indicando as vazões, concentrações, cargas mássicas e origens de possíveis reusos, conforme mostra a legenda no exemplo da Figura 7.6.

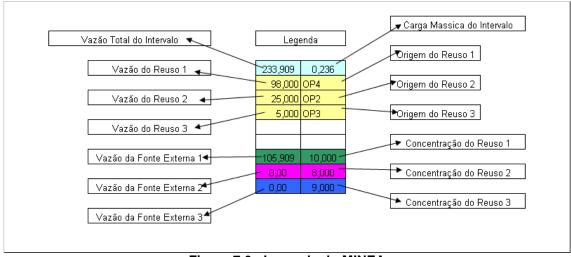


Figura 7.6 - Legenda do MINEA

Para salvar a estrutura do DFA gerada pelo programa, deve-se clicar em "Gerar Saída", sendo então as informações transferidas para uma planilha à parte.

## 7.2 Exemplo de aplicação do MINEA

De acordo com os dados da Tabela 7.1, retirados de Wang e Smith (1994a), pode-se preencher tais informações no programa, conforme mostrado na Figura 7.7.

F (t/h)	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>s</sub> (ppm)	∆m (kg/h)
20	0	100	2
100	50	100	5
40	50	800	30
10	400	800	4
	F (t/h) 20 100 40	F (t/h) C <sub>e</sub> (ppm)  20 0  100 50  40 50	20     0     100       100     50     100       40     50     800

				Dados				
operação	F(t/h)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (kg/h)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor?
OP1	20.00	0,00	100,00	0,00	0,000	0	OP1	Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	0,00	0,000	D	0P2	Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	0,00	0.000	0	OP3	Sim
OP4	10,00	400,00	800,00	0,00	0,000	0	OP4	Sim
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		0,00						
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.7 - Tabela de dados preenchida no MINEA

Clicando-se em "Calcular", tem-se o cálculo dos respectivos valores de ∆m (embora o programa indique em kg/h, os valores mostrados estão em g/h) (Figura 7.8).

				Dados				
operação	F(vh)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (kgħ)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor?
OP1	20,00	0,00	100,00	2000,00	0,000	0	OP1	Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	5000,00	0,000	0	OP2	Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	30000,00	0,000	0	OP3	Sim
OP4	10,00	400,00	800,00	4000,00	0,000	0	OP4	Sim
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		0,00						
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.8 - Tabela de dados do MINEA após o cálculo de  $\Delta m$ 

A etapa seguinte do procedimento automático é a geração da linha base de concentrações, conforme mostrado na Figura 7.9.

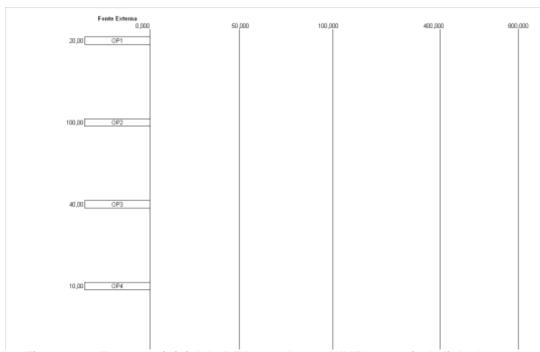


Figura 7.9 - Estrutura inicial do DFA gerado por MINEA a partir da linha base de concentrações

Clicando-se novamente em "Calcular", tem-se a estrutura final do DFA gerado pelo MINEA, conforme a Figura 7.10.

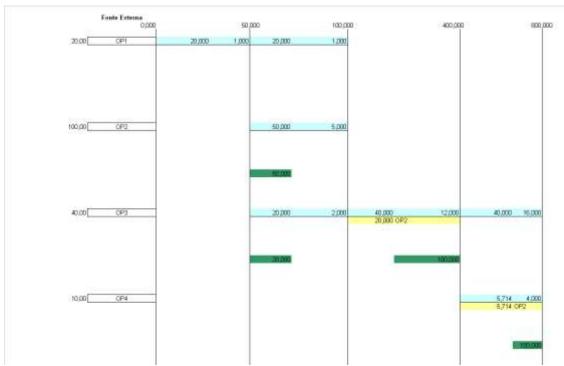


Figura 7.10 - DFA gerado pelo MINEA para o problema exemplo

Após a geração do DFA, devem ser verificadas as oportunidades ocasionalmente levantadas: as operações 1 e 2 utilizam apenas água da fonte a 0 ppm, com vazão de 20 t/h e 50 t/h, respectivamente. A operação 3 utiliza 20 t/h da fonte a 0 ppm e 20 t/h provenientes da operação 2, na concentração de 100 ppm; já a operação 4 utiliza a parcela de 5,714 t/h da operação 2, na concentração de 100 ppm.

Por fim, o usuário pode salvar o DFA em uma planilha à parte, clicandose na opção "Gerar Saída", como mostrado na Figura 7.11, exibida na próxima página.

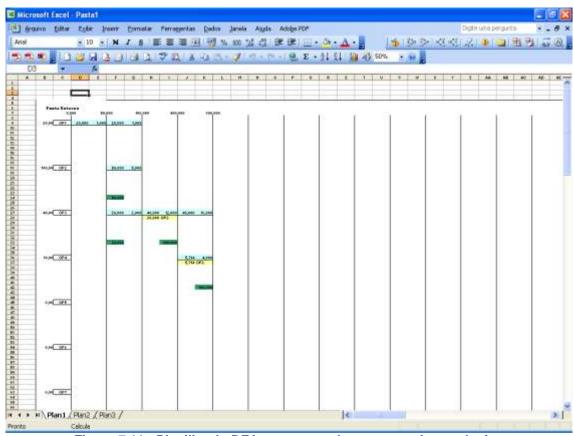


Figura 7.11 - Planilha do DFA a ser gravada como arquivo exclusivo

### 7.3 Proibição de reusos no MINEA

Na prática, é possível que o método indique correntes que não sejam convenientes para reuso entre operações. Nestes casos, o programa tem a opção de proibir que determinadas correntes sejam passíveis de reuso; como exemplo, utiliza-se a planilha "Proibição" do MINEA (realçada na Figura 7.12) para desconsiderar a possibilidade de reuso da operação 2 para a operação 3, indicando "Não" na planilha de origem e destino das operações, conforme mostrado na Figura 7.13, ambas exibidas na página seguinte.

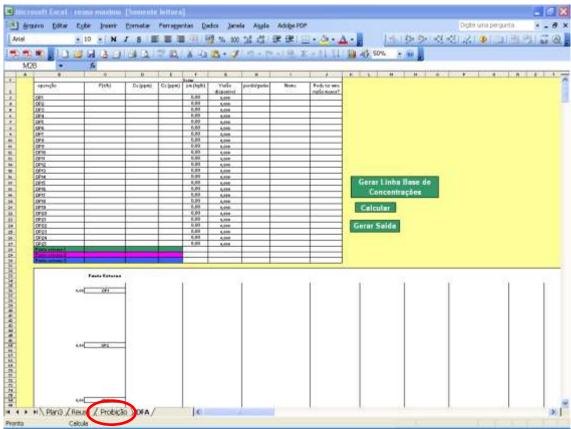


Figura 7.12 - Localização da planilha Proibição no MINEA

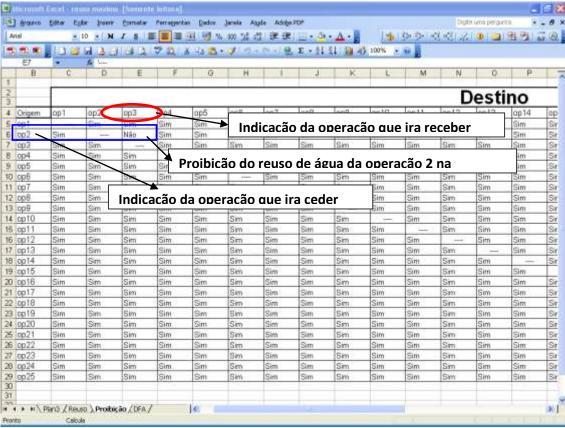


Figura 7.13 - Proibição de reuso da operação 2 na operação 3

Após estabelecer a proibição do reuso de água da operação 2 na operação 3, deve-se clicar novamente em "Calcular" para a geração atualizada do DFA (Figura 7.14).

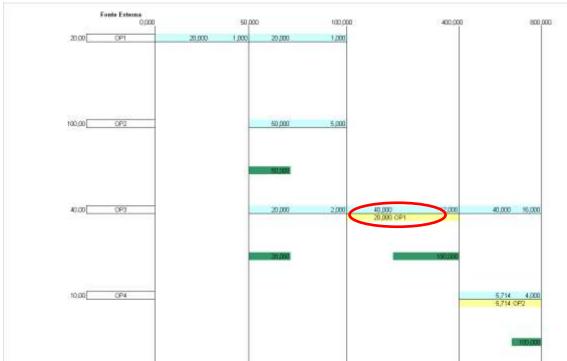


Figura 7.14 - DFA gerado após a proibição de reuso de água da operação 2 na operação

Com a nova estrutura do DFA, as operações 1 e 2 continuam utilizando água a 0 ppm na vazão de 20 t/h e 50 t/h, respectivamente; porém, a operação 3 utiliza 20 t/h de água a 0 ppm e 20 t/h da operação 1, a 100 ppm; a operação 4 mantém o consumo de 5,714 t/h da operação 2, na concentração de 100 ppm.

#### 7.4 Múltiplas Fontes no MINEA

Considerando a possibilidade de inclusão de mais uma fonte externa, a 25 ppm, por exemplo, o usuário deverá então indicar as fontes externas 1 e 2, ou seja, a 25 ppm e 0 ppm, respectivamente. O programa convenciona a prioridade de inclusão das fontes partindo daquela de maior concentração (Fonte externa 1) para a de menor concentração (Fonte Externa 3) (Figura 7.15).

				Dados				
operação	F(t/h)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (kg/h)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor
OP1	20,00	0,00	100,00	2000,00	20,000	0	OP1	Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	5000,00	66,667	0	OP2	Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	30000,00	40,000	0	OP3	Sim
OP4	10,00	400,00	800,00	4000,00	5,714	0	OP4	Sim
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		25,00						
Fonte externa 2		0,00						
Fonte externa 3								

Figura 7.15 - Tabela de dados do programa considerando mais de uma fonte externa de água

Após indicar a concentração da segunda fonte externa, deve-se clicar em "Gerar Linha Base de Concentração", seguida de "Calcular", para que o programa gere uma nova estrutura do DFA (Figura 7.16).

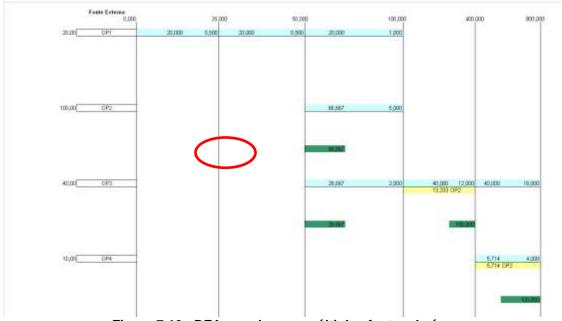


Figura 7.16 - DFA gerado para múltiplas fontes de água

O DFA da Figura 7.16 utiliza 20 t/h de água a 0 ppm na operação 1; porém, 66,667 t/h da fonte a 25 ppm são destinados na operação 2. A operação 3 consome a combinação de 26,667 t/h de água a 25 ppm e 20 t/h a 100 ppm da operação 2. A operação 4 utiliza 5,714 t/h da operação 2, na concentração de 100 ppm.

#### 7.5 Regeneração no MINEA

A qualidade de água regenerada disponível pode ser indicada no MINEA pelo valor de concentração de entrada no campo "C<sub>e</sub>", e a concentração de saída no campo "C<sub>s</sub>", clicando-se em seguida em "Calcular". Supondo que, no exemplo considerado, o regenerador receba água a 800 ppm e regenere a 5 ppm, tem-se a tabela de entrada de dados da Figura 7.17 (após clicar em "Calcular").

				Dados				
operação	F(t/h)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (kg/h)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor?
OP1	20,00	0,00	100,00	2000,00	20,000	0	OP1	Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	5000,00	52,632	0	OP2	Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	30000,00	40,000	0	OP3	Sim
OP4	10,00	400,00	800,00	4000,00	5,714	0	OP4	Sim
OP5	100,00	800,00	5,00	Regenerador	100,000			
OP6				0.00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		0,00						
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.17 - Tabela de dados considerando regeneração (OP 5)

No lugar do campo reservado ao valor de ∆m surge a palavra "Regenerador", caracterizando sua condição atual, na operação 5. Após clicar em "Gerar Linha Base de Concentração" e "Calcular", tem-se a nova estrutura do DFA, conforme a Figura 7.18.

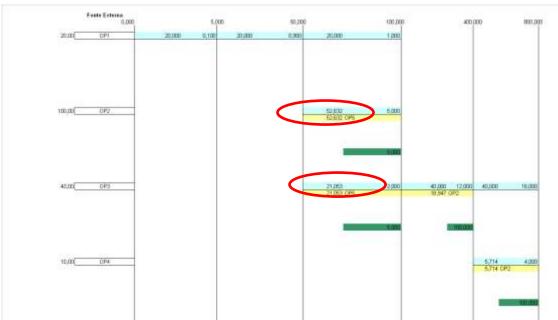


Figura 7.18 - DFA considerando regeneração

De acordo com o diagrama, a operação 1 utiliza somente água a 0 ppm, na vazão de 20 t/h, enquanto a operação 2 consome 52,632 t/h de água regenerada (operação 5) a 5 ppm. A operação 3 consome 21,053 t/h de água regenerada (5 ppm) e 18,497 t/h a 100 ppm da operação 2; e a operação 4 mantém o consumo de 5,714 t/h da operação 2, na concentração de 100 ppm.

#### 7.6 Perda de vazão no MINEA

A consideração relativa à perda ou a ganho de vazão também é possível no MINEA. Basta indicar o respectivo valor de vazão no campo destinado ao preenchimento da coluna "perda/ganho", para a devida operação. Por convenção, valores positivos indicam perda e valores negativos de vazão referem-se ao ganho (Figura 7.19).

No exemplo, pode-se considerar perda de 40 t/h na operação 2, inserindo o respectivo valor na célula "perda/ganho" para esta operação, e em seguida clicar em "Gerar Linha Base de Concentração" e "Calcular", de forma a gerar uma nova estrutura do DFA (Figura 7.20).

				Dados				
operação	F(t/h)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	∆m (kgħ)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor?
OP1	20,00	0,00	100,00	2000,00	0,000	0		Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	5000,00	0,000	40		Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	30000,00	0,000	U		Sim
OP4	10,00	400,00	800,00	4000,00	0,000	0		Sim
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		0,00						
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.19 - Tabela de dados considerando perda de vazão

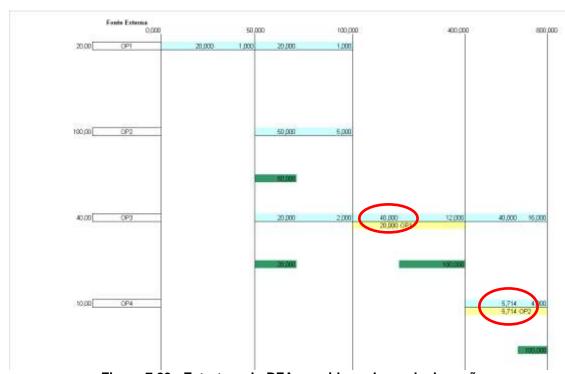


Figura 7.20 - Estrutura do DFA considerando perda de vazão

O diagrama da Figura 20 estabelece o consumo de 20 t/h e 50 t/h de água a 0 ppm para as operações 1 e 2, respectivamente; para a operação 3, são destinados 20 t/h a 0 ppm e 20 t/h a 100 ppm provenientes da operação 1; e a operação 4 mantém 5,714 t/h a 100 ppm da operação 2.

## 7.7 Restrição de vazão no MINEA

Se houver a necessidade de se manter o valor de vazão em determinada operação (vazão fixa no seu valor limite F (t/h)), basta digitar a palavra "Não" na célula correspondente ao campo "Pode ter uma vazão menor?", conforme mostrado na Figura 7.21. Assim, o programa completa a vazão da operação utilizando uma fonte externa conveniente. Considerando o exemplo apresentado, pode-se indicar que a operação 4 necessite de vazão fixa (10 t/h), levando ao DFA da Figura 7.22.

Dados								
operação	F(vh)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	∆m (kgft)	Vazão disponivel	perda/ganho	Nome	Pode ter uma vazão menor?
OP1	20,00	0,00	100,00	2000,00	20,000	0		Sim
OP2	100,00	50,00	100,00	5000,00	10,000	0		Sim
OP3	40,00	50,00	800,00	30000,00	40,000	0		Size.
OP4	10,00	400,00	800,00	4000,00	5,714	0		Não
OP5				0,00	0,000			
OP6				0,00	0,000			
OP7				0,00	0,000			
OP8				0,00	0,000			
OP9				0,00	0,000			
OP10				0,00	0,000			
OP11				0,00	0,000			
OP12				0,00	0,000			
OP13				0,00	0,000			
OP14				0,00	0,000			
OP15				0,00	0,000			
OP16				0,00	0,000			
OP17				0,00	0,000			
OP18				0,00	0,000			
OP19				0,00	0,000			
OP20				0,00	0,000			
OP21				0,00	0,000			
OP22				0,00	0,000			
OP23				0,00	0,000			
OP24				0,00	0,000			
OP25				0,00	0,000			
Fonte externa 1		0,00						
Fonte externa 2								
Fonte externa 3								

Figura 7.21 - Tabela de dados considerando restrição de vazão

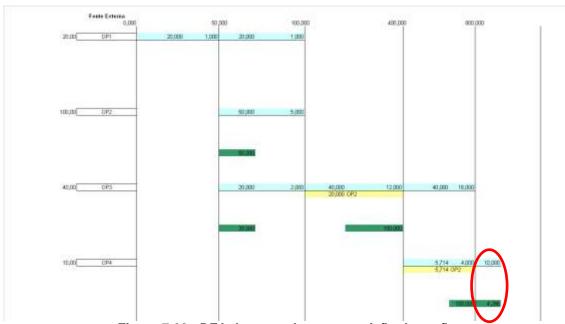


Figura 7.22 - DFA do exemplo com restrição de vazão

No DFA gerado, as operações 1 e 2 utilizam somente água a 0 ppm, nas vazões de 20 t/h e 50 t/h, respectivamente. A operação 3 consome 20 t/h a 0 ppm, e 20 t/h a 100 ppm, da operação 2. A operação 4 mantém o consumo de 5,714 t/h a 100 ppm da operação 2, porém a vazão é completada a 10 t/h utilizando 4,286 t/h da fonte a 0 ppm.

# 7.8 Análise da possibilidade de deslocamento de concentrações – Múltiplos componentes

Para problemas envolvendo a consideração de transferência simultânea de componentes (análise de múltiplos componentes), o programa MINEA dispõe a planilha denominada "Deslocamentos", na qual verifica a possibilidade de deslocamento de concentrações a partir dos seus valores de entrada e saída em cada operação. A Figura 7.23 apresenta a tela inicial da planilha. Com isso, após a geração do DFA tem-se a concentração dos componentes igual ou inferior ao máximo estabelecido pelos dados do problema.

Como dados de entrada, o usuário deve identificar as operações e as respectivas vazões, e incluir as concentrações de entrada e saída de cada operação, sendo necessário definir a operação de referência, bem como o componente de referência.

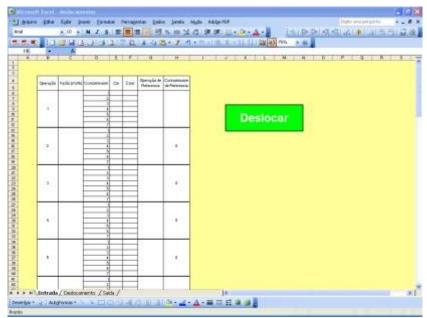


Figura 7.23 - Tela inicial da planilha de deslocamentos

Para demonstrar a aplicação do programa quanto à análise de múltiplos componentes, utilizam-se os dados do problema de Wang e Smith (1994a), conforme apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Dados do problema para 3 operações e 3 componentes

Operação	Componente	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>s</sub> (ppm)	Vazão (t/h)
	1	0	15	
1	2	0	400	45
	3	0	35	
	1	20	120	
2	2	300	12500	34
	3	45	180	
	1	120	220	
3	2	20	45	56
	3	200	9500	

A Figura 7.24 ilustra a tabela de dados de entrada preenchida no programa MINEA. Foi definido o componente 1 e a operação 1 como referências, tais condições são colocadas em seus respectivos campos. Após o preenchimento da tabela no MINEA, o usuário deve então clicar em "Deslocar", e automaticamente o programa realiza os cálculos e exibe uma planilha contendo as concentrações de entrada e saída das respectivas operações, ocasionalmente atualizadas pela análise de concentrações máximas (Figura 7.25).

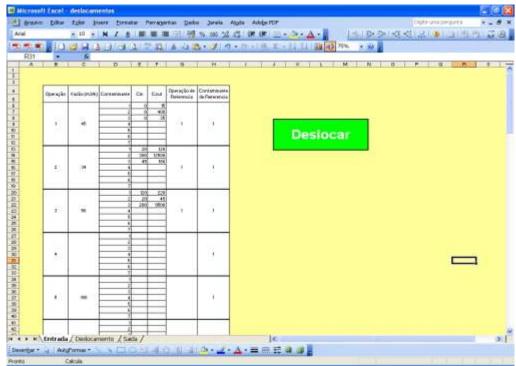


Figura 7.24 - Tabela de dados preenchida para o exemplo de múltiplos componentes

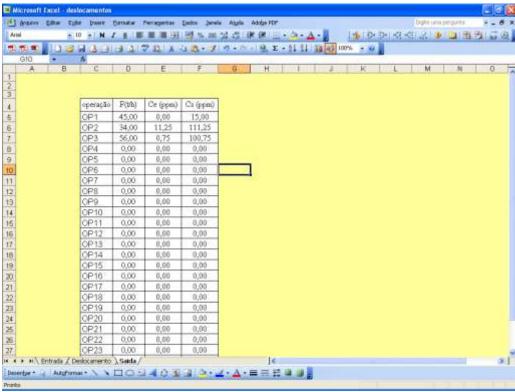


Figura 7.25 - Valores de concentração deslocados

A partir deste resultado, o usuário deve então transferir manualmente os valores de concentração da planilha para a tabela de dados do MINEA, e proceder normalmente às etapas para a geração do DFA.