



SARA VASCONCELOS MARQUES

MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DA GERAÇÃO DE EFLUENTES
AQUOSOS – ESTUDOS DE CASOS

UFRJ
Agosto de 2008

**MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DA GERAÇÃO DE EFLUENTES
AQUOSOS – ESTUDOS DE CASOS**

Sara Vasconcelos Marques

**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos**

Dissertação de Mestrado

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

D.Sc.

Eduardo Mach Queiroz

D.Sc.

Rio de Janeiro

2008

MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DA GERAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS – ESTUDOS DE CASOS

Sara Vasconcelos Marques

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

Orientada por:

Prof^o. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof^o. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Aprovada por:

Prof^o. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof^a. Bernadete E. P. da Costa Delgado, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2008

MARQUES, SARA VASCONCELOS

Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – Estudos de Casos. [Rio de Janeiro] 2008

xvii, 212 p., 29,7 cm (EQ/UFRJ, M.Sc., Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2007)

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ

1. Reúso de água e efluentes aquosos; 2. Minimização do consumo de água;
3. Regeneração

I. EQ/UFRJ

II. Título (série)

Dedicatória

A Deus, meu refúgio e fortaleza, que me deu a vida e
nunca me deixou sozinha.
Aos meus pais, Antônio Élio e Juraci pela incansável dedicação,
carinho e esforço para me proporcionar o melhor.
Ao meu irmão, que mesmo distante sempre acreditou em mim.
Ao meu querido Vinícius, pela força nas horas difíceis e
por estar ao meu lado sempre.

Agradecimentos

A Deus, todo poderoso, pelo incondicional amor e por iluminar o meu caminho.

Aos meus pais, Antonio Élio e Juraci, pelo incentivo e total apoio em todos os momentos da minha vida.

Aos meus orientadores, Fernando L. P. Pessoa e Eduardo M. Queiroz, pela disposição, paciência e excelente convívio.

Aos amigos do grupo GIPQ (Grupo de Integração de Processos Químicos) pelos ensinamentos e pelos momentos descontraídos.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

E a todos aqueles que de alguma forma ajudaram e incentivaram a realização deste trabalho.

MARQUES, Sara Vasconcelos Marques. **Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – Estudos de Casos**. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Eduardo Mach Queiroz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQBq, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia Química).

A água é um recurso natural fundamental para a manutenção da vida no planeta Terra e para o funcionamento dos demais ciclos e funções naturais. A sua escassez já é uma realidade em alguns países. O descarte de efluentes líquidos também tem sido motivo de preocupação para as indústrias, uma vez que as leis ambientais estão cada vez mais severas. Em vista disso, esta dissertação apresenta estudos visando a minimização do consumo de água industrial e descarte, nos segmentos de celulose e papel, alimentos (suco cítrico), têxtil e petroquímica.

O DFA é um procedimento algorítmico heurístico, de fácil aplicação, que leva em consideração as restrições da planta e não faz grandes mudanças no processo existente, além de permitir cálculos manuais. O procedimento é aplicado sob as mesmas condições que as demais tecnologias existentes e também para propor outros cenários não vislumbrados anteriormente.

Foram desenvolvidos diversos cenários utilizando o procedimento Diagrama de Fontes de Água (DFA) que mostraram-se favoráveis na redução significativa do consumo deste recurso natural, consolidando o método. Na indústria de celulose e papel, o terceiro caso estudado se destacou pela redução de água alcançada: 89,5% para máximo reúso e até 100% para regeneração e reúso, com uma economia de 80% (máximo reúso) e 91,6% (regeneração e reúso) nos custos totais anuais. Na indústria de suco cítrico e na indústria têxtil, a redução alcançou 24,5% e 17,9% para máximo reúso e para regeneração com reúso, a redução foi de 31,4% e 50,8% (com reúso e reciclo), respectivamente. Na indústria petroquímica, para simples contaminante, a redução foi de 13,2% e 20,4% para máximo reúso e regeneração e reúso com restrições, respectivamente; para múltiplos contaminantes a redução foi de 22,1%. Todos os cenários gerados apresentaram boas indicações de viabilidade econômica.

MARQUES, Sara Vasconcelos Marques. **Minimization of water consumption and wastewater discharge – Case Studies**. Supervisors: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa and Eduardo Mach Queiroz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQBq, 2008. Thesis (Master in Science).

Water is a natural resource vital for the maintenance of life on planet Earth and to the functioning of other natural cycles and functions. Their scarcity is already a reality in some countries. The disposal of wastewater has also been a concern for industries, because environmental laws are becoming increasingly severe. As a result, the dissertation presents studies aiming to minimize the consumption of industrial water and disposal, in segments of pulp and paper, food (citrus juice), textile and petrochemical.

The WSD is a heuristic algorithmic methodology, of simple application, which takes into account the plant restrictions and doesn't make major changes in the existing process, besides it allows manual calculations. The procedure is applied under the same conditions as other existing technologies and also to propose other scenarios not previously discussed.

Various scenarios were developed using the Water Source Diagram (WSD) procedure which has proved efficiency in the significant reduction of consumption of this natural resource, consolidating the method. In the pulp and paper industry, the third case studied stood out by the reduction of water reached: 89.5% for maximum reuse and 100% for regeneration and reuse, resulting a saving of 80% (maximum reuse) and 91.6% (regeneration and reuse) in total annual costs. In the citric juice and textile industries, the reduction reached 24.5% and 17.9% for maximum reuse, and for regeneration and reuse, the reduction was 31.4% and 50.8% (with reuse and recycle), respectively. In the petrochemical industry, for simple contaminant, the reduction was 13.2% and 20.4% for maximum reuse and regeneration with reuse, respectively; for multiple contaminants the reduction was 22.1%. All scenarios generated showed good signs of economic viability.

Lista de Siglas

ANA - Agência Nacional de Águas

APPCC - Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle

BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO_{5,20} - Demanda Bioquímica de Oxigênio (de 5 dias a 20°C)

DC - Dissolved Chemicals – Químicos Dissolvidos

DFA - Diagrama de Fontes de Água

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ETDI - Estação de Tratamento de Despejos Industriais

FCOJ (SLCC) - *Frozen Concentrated Orange Juice*- Suco de Laranja Concentrado e Congelado

GIPQ - Grupo de Integração de Processos Químicos

MINEA - *software* Minimização de efluentes aquosos de Santos (2007)

NPE's - Non Process Elements - elementos que não fazem parte do processo de fabricação, mas estão presentes na corrente de processo

PCJ - Bacias de Piracicaba, Capivari e Jundiaí

SS - Sólidos Suspensos

SST - Sólidos Suspensos Totais

STD - Sólidos Totais Dissolvidos

TSS - *Total Suspended Solid* - Sólidos Suspensos Totais

Lista de Ilustrações

Lista de Quadros

Quadro 1. Principais elementos não-processuais e suas conseqüências (Rabelo <i>et al.</i> , 2001)	25
Quadro 2. Principais madeiras utilizadas no preparo de pastas de celulose (Aracruz - Apostila, 2001)	35
Quadro 3. Composição dos licores (em g/L) do processo Kraft (Aracruz - Apostila, 2001)	38
Quadro 4. Dados operacionais da planta de produção de suco cítrico	114
Quadro 5. Dados com considerações e quantidade de massa transferida – Planta Cítrica	115
Quadro 6. Dados operacionais limites da planta de produção de suco cítrico	117

Lista de Figuras

Figura 1. Consumo volumétrico máximo de água industrial (m ³ /h) - Relatório técnico da Klabin Bacell (2000)	14
Figura 2. Vazão volumétrica de efluentes (m ³ /h) - Relatório técnico da Klabin Bacell (2000)	14
Figura 3. Estrutura da molécula de celulose	32
Figura 4. Diagrama de blocos de obtenção de celulose e papel - Deon (2001)	34
Figura 5. Modelo de cavaco e suas dimensões	36
Figura 6. Seqüências de branqueamento (Piotto ,2003)	45
Figura 7. Fases de um estágio de branqueamento (Del Grande,2004)	45
Figura 8. Ciclo de recuperação de produtos químicos	47
Figura 9. Representação esquemática do processo Kraft (Lovelady <i>et al.</i> ,2005)	51
Figura 10. Correntes aquosas da produção de polpa Kraft (Lovelady <i>et al.</i> ,2005)	52
Figura 11. Representação esquemática da produção de papel	54
Figura 12. Maiores produtores mundiais de celulose fibra curta branqueada (BRACELPA,2007)	59
Figura 13. Principais mercados de exportação do Brasil (BRACELPA,2007)	61
Figura 14. Principais produtores brasileiros de papel (BNDES - Setorial,1995)	63
Figura 15. Principais produtores brasileiros de celulose (BNDES - Setorial,1995)	63

Figura 16. DFA para máximo reúso, baseado no contaminante DC – Caso 1	69
Figura 17. Rede de transferência de massa com máximo reúso, baseada no contaminante de referência DC	71
Figura 18. Rede Final de transferência de massa com máximo reúso - Caso 1	72
Figura 19. Consumo inicial de água no processo de produção de polpa celulósica (Parthasarathy e Krishnagopalan, 2001)	73
Figura 20. DFA para máximo reúso - Caso 2	76
Figura 21. Rede de transferência de massa para máximo reúso - Caso 2	77
Figura 22. DFA com regeneração fixa a 6,2 ppm e reúso - Caso 2	79
Figura 23. Rede de transferência de massa com regeneração a 6,2 ppm e reúso - Caso 2	80
Figura 24. DFA para máximo reúso - Caso 3	85
Figura 25. Rede de transferência de massa para máximo reúso - Caso 3	86
Figura 26. DFA com regeneração fixa para 37,9 ppm e reúso - Caso 3	88
Figura 27. Rede Final de transferência de massa com regeneração para 37,9 ppm e reúso - Caso 3	89
Figura 28. Rendimento teórico de produtos e subprodutos da laranja a partir de 100 kg	97
Figura 29. Corte seccional da laranja	98
Figura 30. Extrator FMC - 1998 Bertuzzi Citristar Juice Extractor (Genemco Catalog)	101
Figura 31. Esquema simplificado do processo de extração em máquinas FMC (FAO & WHO, 2000)	102
Figura 32. Finisher (Genemco Catalog)	103
Figura 33. Fluxograma do processo de produção de suco cítrico e subprodutos (Yamanaka, 2008)	108
Figura 34. Principais etapas de produção de uma planta cítrica (Thevendiraraj <i>et al.</i> ,2003)	110
Figura 35. Rede existente do processo (Thevendiraraj <i>et al.</i> ,2003)	111
Figura 36. Diagrama de Fontes de Água 1 para Máximo Reúso - Suco Cítrico	119
Figura 37. Rede de Transferência de Massa 1 para Máximo Reúso - Suco Cítrico .	120
Figura 38. Diagrama de Fontes de Água 2 para Máximo Reúso - Suco Cítrico	121
Figura 39. Rede de Transferência de Massa 2 para Máximo Reúso - Suco Cítrico .	122
Figura 40. Diagrama de Fontes de Água 1 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico	125

Figura 41. Rede de Transferência de Massa 1 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico	126
Figura 42. Diagrama de Fontes de Água 2 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico	127
Figura 43. Rede de Transferência de Massa 2 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico	128
Figura 44. Etapas do processo têxtil (Freitas.,2002)	137
Figura 45. Esquema representativo do equipamento “jet” (Freitas.,2002)	142
Figura 46. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso - Ind. Têxtil	145
Figura 47. Rede de transferência de massa para máximo reúso - Ind. Têxtil	146
Figura 48. Diagrama de Fontes de Água para regeneração com reúso e reciclo - Ind. Têxtil	147
Figura 49. Rede de transferência de massa para regeneração com reúso e reciclo - Ind. Têxtil	148
Figura 50. Esquema simplificado da cadeia petroquímica (BNDES,2005)	155
Figura 51. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso – Ind. Petroquímica ..	160
Figura 52. Rede de Transferência de massa para máximo reúso – Ind. Petroquímica	161
Figura 53. Rede obtida por tecnologia pinch para máximo reúso (Mann e Liu,1999)	162
Figura 54. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso com restrições - Ind. Petroquímica	165
Figura 55. Rede de transferência de massa para máximo reúso com restrições - Ind. Petroquímica	166
Figura 56. Diagrama de Fontes de Água para regeneração e reúso com restrições - Ind. Petroquímica	168
Figura 57. Rede de transf. de massa para regeneração e reúso com restrições - Ind. Petroquímica	169
Figura 58. Rede obtida por tecnologia pinch para regeneração e reúso (sem restrições) - (Mann e Liu,1999)	170
Figura 59. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso c/ múltiplos contaminantes - Ind. Petroquímica	176
Figura 60. Rede de transf. de massa para máximo reúso c/ múltiplos contaminantes - Ind. Petroquímica	177
Figura 61. Rede de transf. de massa ajustada para máximo reúso c/ múltiplos contaminantes - Ind. Petroquímica	178

Figura A1.1. Etapa inicial da construção do diagrama de fontes de água	206
Figura A1.2. Representação das operações no diagrama de fontes de água	207
Figura A1.3. Quantidade de massa transferida em cada operação, no diagrama de fontes de água	207
Figura A1.4. Estrutura do DFA, elaborado com base no contaminante A como referência	210
Figura A1.5. Rede de transferência de massa para o máximo reúso, referência: contaminante A	211

Lista de Tabelas

Tabela 1. Notação e reagentes utilizados no branqueamento (Aracruz - Relatório, 2001)	43
Tabela 2. Maiores produtores mundiais de celulose e papel (BRACELPA,2007)	58
Tabela 3. Balança comercial do setor de celulose e papel	60
Tabela 4. Dados operacionais limites para o processo de produção de papel.(Yang <i>et al.</i> ,2000, com ajuste em *)	65
Tabela 5. Concentrações de entrada de SST em relação ao contaminante de referência DC	66
Tabela 6. Concentrações de entrada de TSS deslocadas em relação à DC	67
Tabela 7. Dados operacionais limites para o processo de produção de papel deslocados em relação à DC	68
Tabela 8. Dados operacionais para o caso 2 com a massa transferida correspondente ($\Delta m_{k,i}$)	74
Tabela 9. Dados limites do processo de produção da polpa - Caso 2	75
Tabela 10. Resultados do caso 2	81
Tabela 11. Dados operacionais originais na planta - Caso 3	82
Tabela 12. Dados operacionais reorganizados e com a massa correspondente transferida ($\Delta m_{k,i}$) - Caso 3	83
Tabela 13. Máximas concentrações de entrada e saída do contaminante CI	83
Tabela 14. Dados limites do processo industrial, $f_{lim,mim}$ - Caso 3	84
Tabela 15. Resultados para o caso 3	87
Tabela 16. Avaliação econômica para o caso 3. Custos Anuais em \$/a	91
Tabela 17. Avaliação econômica – Indústria de Suco Cítrico. Custos Anuais em \$/a	130

Tabela 18. Dados operacionais iniciais do beneficiamento da planta têxtil	143
Tabela 19. Dados limites do beneficiamento da planta têxtil	144
Tabela 20. Avaliação econômica – Indústria Têxtil. Custos anuais em \$/a	149
Tabela 21. Dados operacionais originais da indústria petroquímica (Mann e Liu (1999))	157
Tabela 22. Dados operacionais da ind. petroquímica, considerando ganhos e perdas de vazão	158
Tabela 23. Dados limites da indústria petroquímica	159
Tabela 24. Dados operacionais limites para múltiplos contaminantes - Ind. Petroquímica	171
Tabela 25. Concentrações de SS em relação ao contaminante de referência Ca	172
Tabela 26. Relações entre as taxas de transferência dos contaminantes	173
Tabela 27. Concentrações de SS deslocadas em relação ao contaminante de referência Ca	174
Tabela 28. Dados operacionais limites para múltiplos contaminantes deslocados em relação ao cálcio - Ind. Petroquímica	175
Tabela 29. Resultados para a indústria petroquímica	179
Tabela 30. Avaliação econômica – Indústria Petroquímica	180
Tabela A1.1. Dados do problema apresentado por Wang e Smith (1994a)	199
Tabela A1.2. Relações de transferência	200
Tabela A1.3. Concentração para os contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (referência: contaminante A)	201
Tabela A1.4. Valores ajustados pelo deslocamento, para as concentrações dos contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (contaminante A como referência)	203
Tabela A1.5. Dados limites do problema após adaptação com o deslocamento, para o contaminante A	204
Tabela A1.6. Resultados do problema para cada contaminante de referência (Gomes, 2002)	212

Lista de Gráficos

Gráfico 1. Resultado Indústria de Papel (Estudo 1: Caso 1) - Item 3.7.1.....	183
Gráfico 2. Resultado Indústria de Celulose (Estudo 1: Caso 2) - Item 3.7.2	183

Gráfico 3. Resultado Indústria Brasileira de Celulose (Estudo 1: Caso 3) - Item 3.7.3	184
Gráfico 4. Resultado Indústria de Sucos Cítricos (Máximo Reúso) - Item 4.4.1	185
Gráfico 5. Resultado Indústria de Sucos Cítricos (Regeneração e reúso) - Item 4.4.2	185
Gráfico 6. Resultado Indústria Têxtil - Itens 5.4.1 e 5.4.2	186
Gráfico 7. Resultado Indústria Petroquímica (Máximo Reúso) - Item 6.4.1	187
Gráfico 8. Resultado Indústria Petroquímica (Máx. reúso e Reg. com reúso, com restrições) - Itens 6.4.2 e 6.4.3	187
Gráfico 9. Resultado Ind. Petroquímica (Múltiplos contaminantes: Máximo Reúso) - Item 6.4.3	188

Lista de Anexos

Anexo 1. Metodologia do Diagrama de Fontes de Água: Múltiplo Contaminante	199
---	-----

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução -----	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos e apresentação dos capítulos	5
Capítulo 2. Diagrama de Fontes de Água -----	7
2.1 Algoritmo Diagrama de Fontes de Água – Revisão	9
Capítulo 3. A indústria de Celulose e Papel -----	12
3.1. A indústria de celulose e papel versus o Consumo de água	13
3.2 Procedimentos de minimização de consumo de água e geração de efluentes aquosos na indústria de celulose e papel	15
3.3 Elementos que não fazem parte do processo – NPE's e suas conseqüências provocadas pelo reúso de correntes	23
3.4 Tratamentos de efluentes aquosos na indústria de celulose e papel	30
3.5 Processo industrial de obtenção celulose e papel	31
3.5.1 Etapas de produção de celulose	34
3.5.1.1 Espécies de madeira	34
3.5.1.2 Descascamento	35
3.5.1.3 Picagem	36
3.5.1.4 Cozimento	37
3.5.1.5 Lavagem	40
3.5.1.6 Depuração	40
3.5.1.7 Deslignificação com O ₂	41
3.5.1.8 Branqueamento	42
3.5.1.9 Secagem e Enfardamento	46
3.5.2 Recuperação do licor de cozimento e energia	47
3.5.3 Descrição sistemática da produção de polpa Kraft	50
3.5.4 Etapas de produção de papel	53
3.5.4.1 Preparação da massa	54
3.5.4.2 Máquina de papel	56
3.6 Desempenho do setor de celulose e papel	58

3.7. Estudos de Casos	64
3.7.1 Caso 1: Planta de produção de papel (Yang <i>et al.</i> (2000))	64
3.7.2 Caso 2: Uma indústria típica de celulose (Partasarathy e Krishnagopalan, 2001)	73
3.7.3 Caso 3: Indústria brasileira de polpa celulósica	82
3.8. Avaliação Econômica	90

Capítulo 4. A indústria de sucos cítricos ----- 92

4.1 A indústria alimentícia versus o reúso de água	93
4.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria de suco	95
4.3 Produção industrial de sucos cítricos	96
4.3.1 Matéria-prima e Transporte	99
4.3.2 Armazenamento	100
4.3.3 Lavagem dos frutos	100
4.3.4 Seleção e Classificação	100
4.3.5 Extração do suco	101
4.3.6 Ajuste do teor de polpa (Turbo Filtros ou <i>Finishers</i>)	103
4.3.7 Pasteurização e Concentração do Suco	104
4.3.8 Resfriamento e Armazenamento	104
4.3.9 Obtenção de Subprodutos do Suco	105
4.3.9.1 Óleo Essencial	105
4.3.9.2 Farelo de polpa cítrica	105
4.3.9.3 Pulp-Wash	106
4.3.9.4 D-limoneno	106
4.4 Estudo de caso em uma planta industrial de suco cítrico	109
4.4.1 Diagramas de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para máximo reúso	117
4.4.2 Diagramas de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para regeneração e reúso	123
4.5 Avaliação Econômica	129

Capítulo 5. A indústria têxtil ----- 131

5.1 O consumo de água na indústria têxtil	132
5.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria têxtil	133

5.3 O processo têxtil industrial	136
5.4 Estudo de caso em uma planta têxtil industrial	143
5.4.1 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso	144
5.4.2 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para regeneração com reúso e reciclo	146
5.5 Avaliação Econômica	149
Capítulo 6. A indústria petroquímica -----	150
6.1 O consumo de água na indústria petroquímica	151
6.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria petroquímica	151
6.3 A indústria petroquímica	154
6.4 Estudo de caso em uma planta petroquímica	156
6.4.1 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso – Um contaminante	157
6.4.2 Diagrama de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para máximo reúso, com restrições	163
6.4.3 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para regeneração e reúso, com restrições	167
6.4.4 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso com múltiplos contaminantes	171
6.5 Avaliação Econômica	179
Capítulo 7. Resultados -----	181
Capítulo 8. Conclusões e Sugestões -----	189
8.1 Conclusões	190
8.2 Sugestões	190
Referências Bibliográficas -----	191
Anexo 1. Metodologia do Diagrama de Fontes de Água: Múltiplo Contaminante -----	199



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Capítulo 1. Introdução

1. 1 Motivação

A água é um recurso natural fundamental para a manutenção da vida no planeta Terra e para o funcionamento dos demais ciclos e funções naturais. Os seres humanos são diretamente afetados quando a sua disponibilidade é de alguma forma comprometida. Com o crescimento exponencial da população, a demanda por este recurso vem aumentando, seja na produção de alimentos, na produção de energia, na saúde humana, nas atividades industriais e outros.

Especificamente o desenvolvimento industrial tem gerado impactos importantes sobre o recurso natural água, reduzindo a sua disponibilidade, com a sua captação em rios e reservatórios na superfície, bem como a extração do subsolo, degradando a sua qualidade, devido ao descarte de efluentes, via de regra com potencial poluidor.

O crescimento exponencial da população previsto e os impactos do desenvolvimento industrial sobre a água podem acarretar em problemas de escassez e diminuição da qualidade da água útil disponível em nosso planeta, colocando em risco a sobrevivência dos seres vivos.

O homem vem intervindo de forma cada vez mais desordenada nas bacias hidrográficas no planeta, através de atividades de desmatamentos, queimadas, práticas agrícolas perniciosas, atividades extrativistas agressivas e ocupações urbanas generalizadas, gerando a impermeabilização dos solos, o lançamento de esgotos industriais e domésticos nos rios e lagos, etc. Enfim, todas essas atuações impactantes ao meio ambiente têm gerado uma deterioração da qualidade das águas naturais, com riscos de propagação de doenças de veiculação hídrica ao próprio ser humano (Rebouças, 2003).

Preocupações com o desenvolvimento sustentável têm levado ao surgimento de normas ambientais como a resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento

de efluentes nos corpos receptores. Por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, a legislação vigente e as multas decorrentes do não cumprimento da mesma, fazem com que atualmente as indústrias desenvolvam atividades para monitorar seus efluentes.

A água, um recurso natural limitado, agora é reconhecidamente um bem econômico por meio da Lei das Águas nº. 9.433/97, artigo 1º., incisos I e II. Os instrumentos de gestão desta lei são: plano de recursos hídricos; outorga de direito de usos das águas; cobrança pelo uso da água; enquadramento dos corpos d' água e sistemas de informações sobre recursos hídricos. A Agência Nacional de Águas (ANA) foi criada em Julho de 2000 com o objetivo de implementar este sistema nacional de recursos hídricos.

A escassez da água, a preocupação com o consumo exagerado e o seu desperdício têm levado à implementação da cobrança de sua captação no Brasil, no intuito de forçar o seu uso racional, sustentável e o seu reúso, assim como de gerar recursos para financiar os programas do plano de recursos hídricos nas bacias hidrográficas. Na Europa, a cobrança pelo uso de recursos hídricos já é feita há pelo menos 30 anos.

No Brasil, as indústrias, setores do agronegócio e o consumidor doméstico que já pagavam pelo tratamento e distribuição da água; agora são tarifados também pela sua captação, utilização e disposição dos resíduos liberados na forma de efluentes líquidos. Esta cobrança pelo uso da água é um dos instrumentos da Lei das Águas citada anteriormente.

Nos rios das bacias hidrográficas de Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ), com 92% da área no Estado de São Paulo e os 8% restantes no Estado de Minas Gerais, a cobrança pelo uso da água começou em Janeiro de 2006, estando sujeitos à cobrança os usos de água bruta localizados em rios de domínio da União das bacias PCJ. O valor fixado em lei é de R\$ 0,01 por m³ de água bruta captada, R\$ 0,02 por m³ de água bruta consumida e R\$ 0,10 por m³ de carga orgânica DBO_{5,20} lançada. Os usos de recursos hídricos em rios de domínio do Estado de São Paulo começaram a ser cobrados em Janeiro de

2007, com base na Lei nº. 12.183/05 e nos decretos estaduais nº 50.667/06 e nº. 51.449/06. No Estado de Minas Gerais, a cobrança, que ainda não foi implementada, tem como base o decreto estadual nº 44.046/05 (Agência de Água PCJ, <http://www.agenciadeaguapcj.org.br/index.htm#>).

A bacia do rio Paraíba do Sul, que se situa na região sudeste e abrange 63% da área total do estado do Rio de Janeiro, 5% de São Paulo e 4% de Minas Gerais, iniciou em março de 2003 a cobrança pelo uso da água bruta sobre águas de domínio da União da bacia, incluindo, por exemplo, os rios Paraíba do Sul, Muriaé e Pomba. O valor da cobrança (novos valores a partir de Janeiro de 2007) é de R\$ 0,01 por m³ de água bruta captada, R\$ 0,02 por m³ de água bruta consumida e R\$ 0,07 por m³ de carga orgânica DBO_{5,20} lançada (CEIVAP, http://ceivap.org.br/gestao_1_4.php).

Desta forma, além da motivação técnica para esta dissertação há também um dever como ser humano no intuito de contribuir para preservar e cuidar de um dos nossos bens mais preciosos, e assim, permitir que as gerações futuras desfrutem de um planeta mais ecologicamente correto.

A indústria de papel e celulose, onde a água é utilizada com intensidade, é a terceira colocada mundial em consumo, perdendo apenas para a indústria de metais e para a indústria química.

Na indústria de alimentos, a água é usada em diversas operações de processo como lavagem, escaldagem, imersão, enxágüe, branqueamento, aquecimento, pasteurização, resfriamento, produção de vapor, assim como ingrediente e para limpeza geral, com o propósito de sanitização e desinfecção. Na Holanda, a indústria de alimentos é a segunda maior consumidora de água (247 milhões de m³ por ano), perdendo apenas para a indústria química (Casani *et al.*, 2005).

Na indústria têxtil o grande consumo de água é aliado ao uso intenso de produtos químicos. O consumo de água varia muito em virtude da especificidade de cada tipo de processamento, estando em uma faixa de 20 a 350 m³ de água por tonelada de tecido produzido, segundo Schoeberl *et al.*(2004).

A indústria petroquímica, derivada da indústria química, não fica atrás, consumindo grande quantidade de água. Na Holanda, a indústria química atinge um consumo de água de 1907 milhões de m³ por ano (Bloemkolk e Schaaf, 1996).

A Engenharia de Processos sistematiza o projeto de processos químicos em duas etapas principais: a Síntese de Processos, onde há o desenvolvimento de fluxogramas através da multiplicidade de conexões e onde para isso, a experiência e a criatividade são fatores fundamentais; e a Análise de Processos, onde o comportamento físico e econômico das estruturas geradas na síntese é avaliado.

Neste contexto, a redução do consumo de água e da geração de efluentes podem ser alcançados através da síntese e da análise dos processos envolvidos, nas quais podem se aplicar procedimentos algorítmicos e/ou técnicas de programação matemática. A meta do menor consumo de água e conseqüente geração de efluentes, acoplada ao menor custo de tratamento do efluente final, investigando as possibilidades de reúso ou de regeneração com reúso, esteve no centro das atenções no desenvolvimento do presente trabalho.

1.2 Objetivos e apresentação dos capítulos

Esta dissertação tem como objetivo a aplicação do procedimento do Diagrama de Fontes de Água (DFA) para a minimização do consumo de água e conseqüentemente, da geração de efluentes aquosos em indústrias diferentes de refino de petróleo, como na indústria de celulose e papel, na indústria de sucos cítricos, na indústria têxtil e na indústria petroquímica, que são, entre outras, as maiores consumidoras de água. Serão propostos cenários com mínimo consumo de água através de reúso máximo e da regeneração com reúso ou reciclo.

Os objetivos específicos são: i) obter redes com mínimo consumo de água através da aplicação do DFA a partir de dados da literatura e/ou reais, ii)

comparar os resultados do DFA com outras tecnologias de redução de água da literatura e iii) verificar a viabilidade econômica dos cenários propostos.

No capítulo 2, uma revisão a respeito do desenvolvimento e aplicação do Diagrama de Fontes de Água é apresentada.

No capítulo 3 é feita uma apresentação da indústria de celulose e papel inserida no contexto de consumo de água, seus processos típicos de produção e do desempenho nacional e internacional do setor nos últimos anos, a fim de retratar a sua atual estrutura, seu crescimento e suas possíveis influências. Estão inseridos neste capítulo três estudos de casos para aplicação do método DFA: uma indústria de papel e uma indústria de polpa celulósica (dados obtidos da literatura), além de uma indústria brasileira de celulose (dados reais). É também efetuada uma avaliação econômica do resultado para a indústria real em estudo.

No capítulo 4 é apresentado um processo típico de produção de suco cítrico, uma das maiores indústrias alimentícias consumidoras de água. Assim como no capítulo 3, são gerados vários cenários com a aplicação do DFA. Uma avaliação econômica é feita ao final do capítulo.

A indústria têxtil é estudada no Capítulo 5 com a apresentação do processo, dos cenários gerados com o DFA e com a avaliação dos custos operacionais correspondentes.

No capítulo 6 são analisados os cenários gerados para a indústria petroquímica e avaliados os custos operacionais.

No capítulo 7 são resumidos os resultados e apresentadas as conclusões desta dissertação.



CAPÍTULO 2

DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA

Capítulo 2. Diagrama de Fontes de Água

O reúso de correntes aquosas nas indústrias brasileiras ainda é praticado sem o suporte de qualquer procedimento sistemático, que possa assegurar um modo eficiente de reutilização da água. Este reaproveitamento ocorre através de simples inspeção das correntes candidatas que, embora atenda as necessidades de cada setor, compromete o alcance de um desejável máximo reúso (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 super-estrutura, 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. Apesar 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 (Mirre, 2007).

Foi utilizada neste trabalho uma ferramenta de integração mássica para implementação de reúso de água em processos químicos: o procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água (DFA), que representa uma classe oriunda dos métodos de análise *pinch*, que são métodos que se caracterizam pelo mecanismo do tipo fontes-sumidouros. A grande vantagem deste método está na sua simplicidade, aliada à facilidade de aplicação utilizando cálculos manuais. O DFA é uma extensão do procedimento apresentado por Castro *et*

al. (1999), desenvolvido para sistemas com um contaminante. A extensão para outras situações reais da indústria foi realizada por Gomes (2002), incluindo a aplicação da metodologia para o caso de múltiplos contaminantes.

Descrições do procedimento DFA podem ser vistas em Gomes (2002), Delgado (2003), e Mirre (2007), bem como no Anexo 1.

2.1 Algoritmo Diagrama de Fontes de Água – Revisão

Gomes (2002) apresentou o procedimento algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA) para minimização de efluentes aquosos. O procedimento proposto permitiu sintetizar redes de transferência de massa que utilizam água em diferentes situações como: reúso, emprego de múltiplas fontes externas, perdas no processo, restrições de vazão, regeneração com reúso e regeneração com reciclo. Gomes aplicou o algoritmo em exemplos com um contaminante e múltiplos contaminantes. O DFA mostrou-se eficiente e com resultados comparáveis a outros procedimentos da literatura, sem, no entanto, depender de programas computacionais e ainda maximizando o reúso da água no sistema sem grandes modificações nos projetos já existentes.

Delgado (2003) estendeu o algoritmo Diagrama de Fontes de Água para problemas com regeneração de efluentes diferenciada para cada contaminante em sistemas com múltiplos contaminantes. A diferenciação foi feita através da eficiência do tratamento (taxa de remoção) de cada contaminante. Conhecendo os contaminantes de referência presentes nas correntes pôde-se sugerir o processo de regeneração adequado, e assim, prever antecipadamente a possibilidade ou não de reúso, ou ainda, determinar a eficiência de outro processo de regeneração para remoção dos demais contaminantes envolvidos. Delgado aplicou o algoritmo proposto em quatro casos industriais reais: uma planta de fabricação de caixas de papelão, uma unidade de branqueamento de polpa kraft, um processo químico de fabricação de sorbitol e dextrose, e uma refinaria de petróleo. Delgado (2003) também propôs um procedimento para obtenção dos dados industriais, quando se devem identificar as restrições de processo, os contaminantes presentes, verificar vazões, tomando-se

conhecimento geral do processo. Verifica-se neste trabalho que o algoritmo é capaz de identificar a concentração adequada para regeneração e incorporá-la no Diagrama de Fontes de Água de forma simples.

Stelling (2004) utilizou o DFA na síntese combinada de redes de equipamentos de transferência de massa e de trocadores de calor, com a intenção de propor um novo método para esta síntese. No procedimento DFA (que obtém redes com consumo mínimo de água) é introduzida a variável temperatura de operação de cada equipamento e, assim, especifica-se qual das redes geradas apresenta menor custo operacional relativo ao aquecimento e resfriamento de correntes.

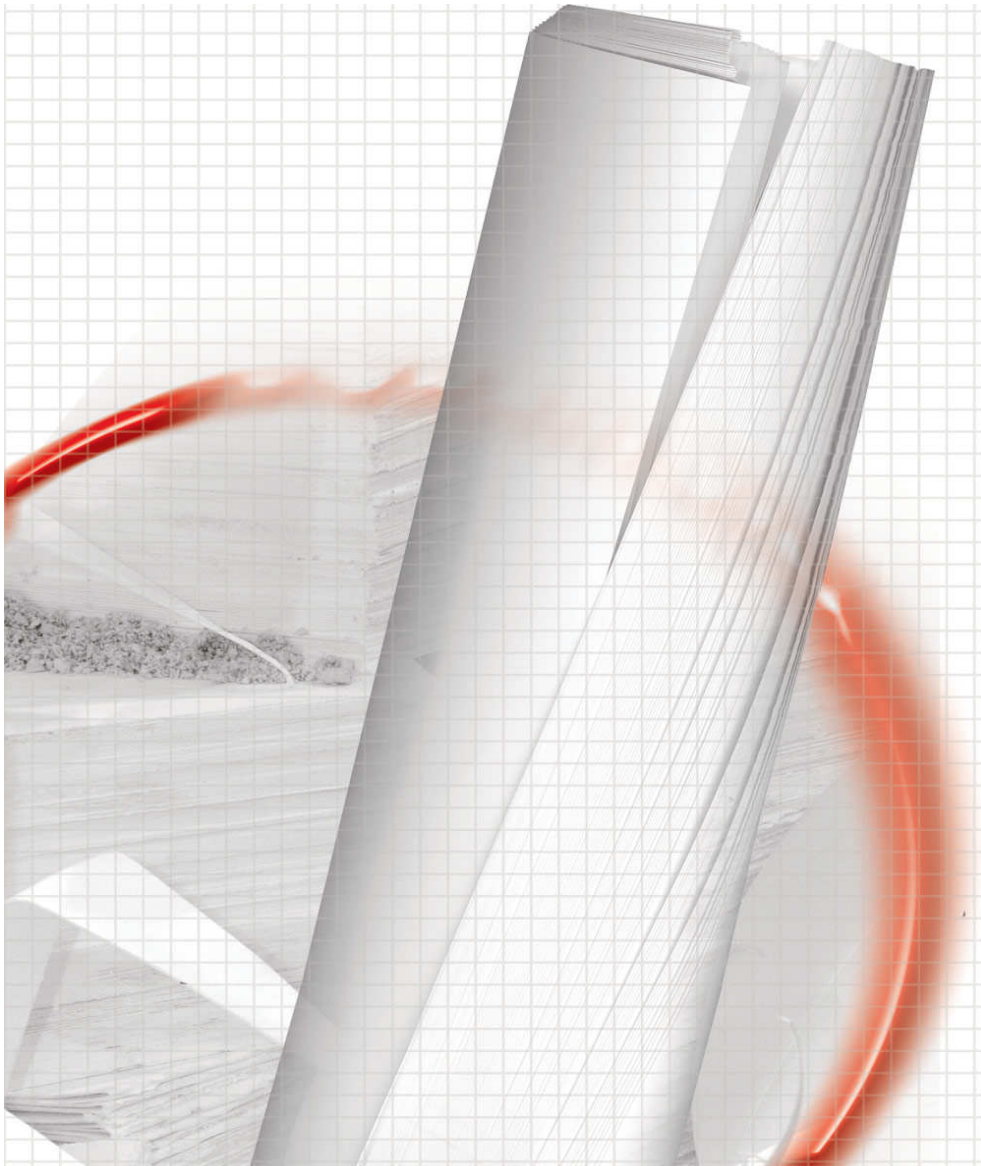
Santos (2007) automatizou o Diagrama de Fontes de Água através do desenvolvimento de um software em linguagem Excel, o qual batizou de MINEA (Minimização de Efluentes Aquosos). Além disso, Santos (2007) identificou a necessidade e desenvolveu algoritmos para a escolha do contaminante e da operação de referência para os casos de múltiplos contaminantes, o que não tinha sido feito anteriormente. No trabalho ele levou em conta restrições de processos tais como operações de perda e proibições de reúso em processos com um ou múltiplos contaminantes, bem como consolidou estes algoritmos e o software através de estudos de casos da literatura envolvendo um e múltiplos contaminantes. Todos os estudos envolveram opções apenas para máximo reúso. Foi alcançada uma redução do consumo inicial de água maior ou igual aos correspondentes apresentados na literatura.

Mirre (2007) aplicou o procedimento algorítmico-heurístico Diagrama de Fontes de Água na definição da meta de consumo mínimo de água de processo para o caso de uma refinaria de petróleo. O estudo envolveu a consideração simultânea de três contaminantes nas correntes. Foram gerados diferentes cenários propostos por meio de reúso e/ou reciclo de correntes, incluindo regeneração. Um dos cenários proposto foi reaproveitar toda a corrente de efluente após ser tratada na ETDI (porém com a qualidade não permitida para o despejo direto no rio) como *make-up* na torre de resfriamento. Outros cenários foram propostos considerando a presença e a ausência do

sistema de osmose como tratamento do efluente, que, de acordo com os custos calculados, trouxe um ônus econômico ao processo. Ademais, foi incluído o cenário envolvendo a possibilidade de se efetuar o tratamento distribuído de efluentes, que gerou a melhor redução de custos. Os resultados mostraram que uma redução de cerca de 20 % nos custos totais é obtida em virtude das configurações de reaproveitamento de correntes apresentadas.

Delgado (2008) propôs algoritmos utilizando o DFA na síntese de sistemas de regeneração diferenciada e no tratamento final distribuído de efluentes, visando à mínima vazão de consumo de água e de efluente gerado e também a seleção e determinação da seqüência de técnicas de tratamento. Para a regeneração diferenciada de contaminantes, Delgado (2008) propôs dois algoritmos utilizando o DFA para reúso ou reciclo. O primeiro tomou como tratamento de referência o que gerou um fluxograma com mínimo custo anual total (MCAT) e o segundo tomou como base a menor concentração de entrada (CEM) das operações para determinar a concentração de água regenerada. Um terceiro algoritmo (Diagrama de Fontes de Rejeitos) foi desenvolvido na síntese do tratamento distribuído de efluentes no final da planta e considerou restrições como múltiplos contaminantes, múltiplos tratamentos, tratamentos com concentração de entrada máxima, tratamentos com vazão máxima de entrada. Estes algoritmos são aplicados em vários exemplos da literatura, provando a eficiência do método que obteve redes com custos semelhantes ou menores do que os da literatura, abrangendo a possibilidade da escolha do cenário mais parecido ao do fluxograma industrial.

Estes trabalhos desenvolvidos no Grupo de Integração de Processos (GIPQ/EQ) foram aplicados em exemplos da literatura sem especificar o tipo de indústria e em casos de refinaria de petróleo, ficando um vazio na aplicabilidade do DFA em indústrias dos diversos segmentos.



CAPÍTULO 3

A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Capítulo 3. A indústria de Celulose e Papel

3.1. A indústria de celulose e papel versus o Consumo de água

Em geral, a indústria de celulose e papel consome grande quantidade de recursos naturais, especialmente água e energia. Isto provoca impactos significativos no meio ambiente. Para se ter uma idéia, o consumo de água de uma empresa de celulose e papel, dependendo do tamanho da empresa, pode variar de 40 a 150 m³ por tonelada de pasta seca ao ar, onde a planta de branqueamento é responsável por 45 a 60% desse valor (Rabelo *et al.*, 2001). Este setor industrial gera um grande volume de efluentes aquosos que afetam o recurso natural água. O volume de efluente gerado e suas características são normalmente governados pela tecnologia adotada, a eficiência do processo de tratamento e a quantidade de efluente tratado reciclado, gerando de 1,5 a 60 m³ de efluente por tonelada de papel produzido. Este efluente, na maioria dos casos, é descartado de volta nos rios e outros corpos d'água, ocasionando grandes impactos ambientais e sociais. A Figura 1 apresenta o consumo máximo de água industrial nas diferentes etapas de produção de celulose. Nota-se que o maior consumo está na etapa de branqueamento, seguido da depuração e secagem e, em terceiro, aparece a etapa de recuperação e utilidades. A Figura 2 apresenta a vazão dos efluentes gerados. Observa-se que o branqueamento é o responsável pela maior geração de efluentes.

Impulsionada pela pressão legislativa e ambiental, juntamente com o melhoramento de técnicas e o empenho do pessoal técnico, a indústria do setor tem reduzido seus impactos ambientais no ar, na água e no solo, em 80-90% ao longo das últimas décadas, mas ainda enfrenta desafios consideráveis para reduzir a poluição ambiental e riscos aos seres humanos (Asghar *et al.*, 2007).

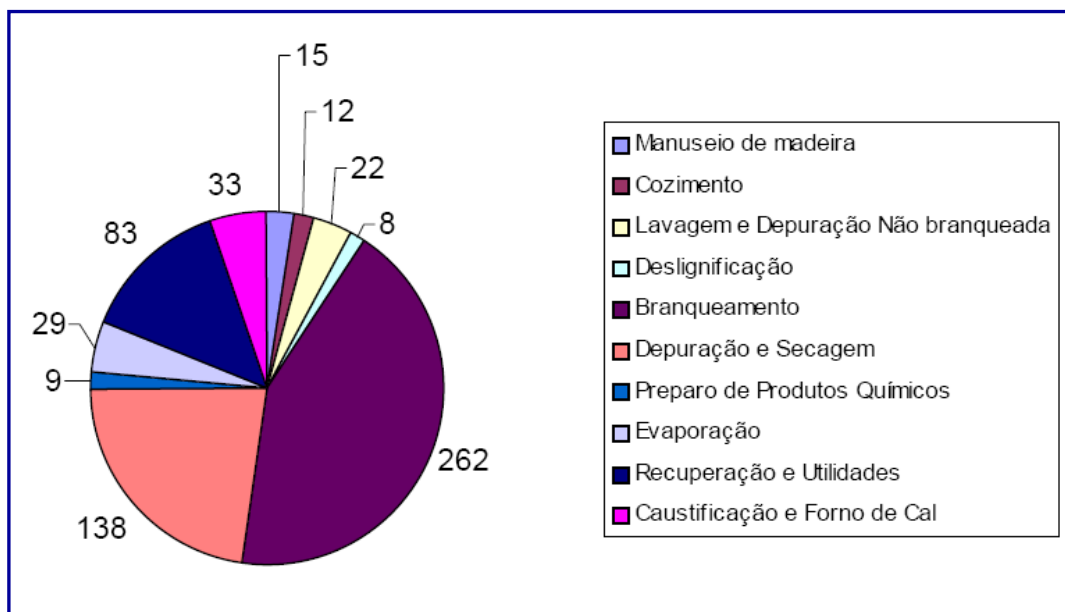


Figura 1. Consumo volumétrico máximo de água industrial (m³/h)

Fonte: Relatório técnico da Klabin Bacell (2000).

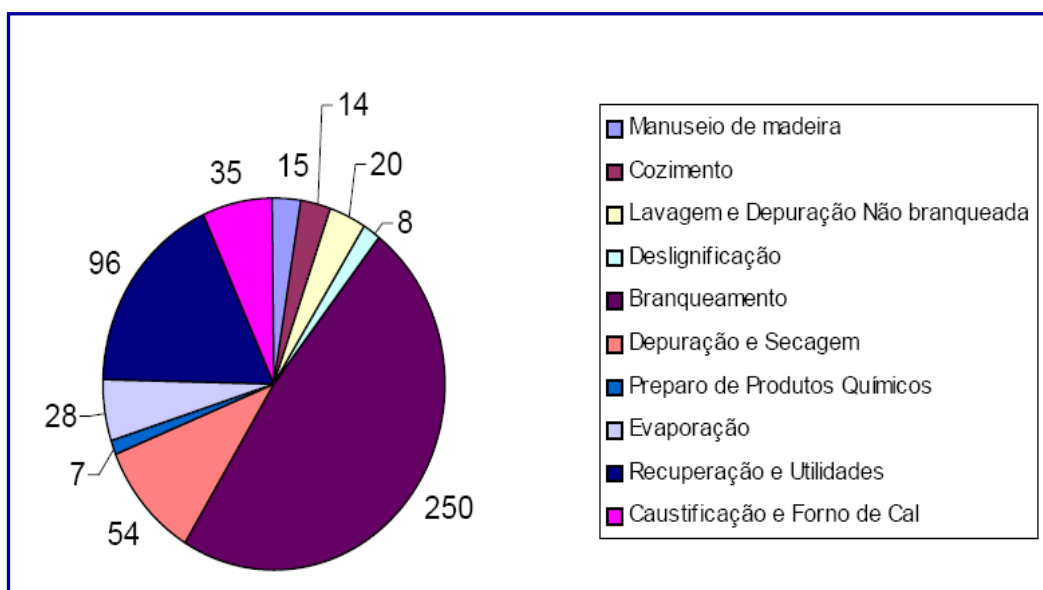


Figura 2. Vazão volumétrica de efluentes (m³/h)

Fonte: Relatório técnico da Klabin Bacell (2000).

Uma das formas de redução de impacto ao meio ambiente e também de economia é o reúso de efluentes gerados. O reúso de água é caracterizado pelo uso do efluente de determinada operação para aplicação em outra, podendo haver tratamento ou não deste efluente. Já para o reciclo, é necessária a utilização de algum tipo de tratamento de purificação para a

recuperação da qualidade da corrente a ser reciclada com o seu posterior retorno ao ciclo processual, sendo então utilizada na mesma operação que a originou.

Entre as indústrias do setor, a prática de reciclar certa quantidade de água é um fator comum. Assim, tanto o consumo de água e a produção de efluente são reduzidos. Uma abordagem alternativa, como mencionado anteriormente, é tratar o efluente até um nível em que possa ser reusado na própria indústria (Asghar *et al.*, 2007).

Tanto o reciclo quanto o reuso de água podem aumentar a concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos, os quais, em termos, podem afetar a formação do papel, aumentar a carga bacteriana ou provocar corrosão e maus odores. Por isso, certa quantidade de efluente tem sido administrada ou reusada fora do processo industrial; mas se tal prática não for devidamente monitorada e administrada, a contaminação da produção, do solo, da água subterrânea ou de outro corpo d'água ligado ao reuso dessa água deve ser uma preocupação.

3.2 Procedimentos de minimização de consumo de água e geração de efluentes aquosos na indústria de celulose e papel

Rodden (1998) apresentou trabalhos realizados em dois laboratórios para estudo dos efeitos de corrosão em equipamentos na indústria de papel e celulose, provenientes do fechamento de sistemas. O desafio de manter um sistema fechado - uma maneira de conservar e reusar produtos químicos e água assim como reduzir descartes ao meio ambiente - está ligado, entre outros fatores, à corrosão por espécies inorgânicas. A idéia deste trabalho foi atentar-se ao fato de até que ponto um sistema fechado pode ir antes de causar problemas de corrosão. O estudo focou-se na área de produção de papel e sistema de refino, onde se observou que sulfatos e cloretos promovem corrosão em máquinas de papel de aço inoxidável 304L, o que é evitado quando se opta por aço inoxidável 316L. Assim, a alta concentração de cloretos na água branca (proveniente da máquina de papel), por exemplo, não é necessariamente corrosiva. Uma opção seria a caracterização de

corrosividade da água branca através de métodos eletromecânicos disponíveis. Porém, segundo o autor, a indústria deve considerar outros elementos envolvidos como: temperatura do sistema, a quantidade de outros íons e a presença de algum elemento oxidante como peróxido.

Yang *et al.* (2000) estudaram a minimização do consumo de água e a geração de efluentes aquosos em processos de lavagem e rinsagem. O trabalho consistiu em desenvolver uma rede de reúso máximo através de otimização não-linear baseada em uma superestrutura, que contém todas as opções possíveis de reúso de água. O método de Newton foi o utilizado na busca da solução, sendo programável usando o Microsoft Excel Solver. Foram considerados múltiplos contaminantes em ambos os exemplos aplicados: um processo industrial de produção de papel (sólidos suspensos totais e químicos dissolvidos) e um processo industrial de galvanização. O trabalho não leva em conta o custo de capital com bombas e tubulações, pois o considera desprezível em relação ao custo operacional, assim como não considera processos de regeneração, se restringindo à possibilidade de máximo reúso das correntes. Em geral, a solução ótima não é garantida porém um bom ponto de partida deve ser cuidadosamente escolhido a fim de obter a melhor solução possível. No processo industrial de produção de papel foi alcançada uma redução no consumo de água de 21,4% e 33,4% para simples e múltiplos contaminantes respectivamente, e no processo de galvanização para múltiplos contaminantes a redução foi de 21,15%.

Partasarathy e Krishnagopalan (2001) utilizaram a integração mássica na minimização do consumo de água externa no processo de branqueamento de polpa Kraft, através de método gráfico (diagrama fonte-sumidouro e diagrama "path") e programação matemática não-linear. O diagrama fonte-sumidouro identifica as fontes externas de água bem como todas as possíveis fontes internas geradas como efluentes das diversas operações, permitindo visualizar as fontes mais adequadas para atender às especificações das condições de entrada de cada operação. A regra da alavanca, derivada do balanço de massa, foi o critério utilizado para reúso do efluente em um determinado processo; ela consiste em calcular a vazão necessária da(s) fonte

(s) selecionada(s) para assegurar que seja transferida a quantidade de massa exata de forma a satisfazer a vazão de entrada mínima e concentração de saída máxima de cloreto naquela operação. Foi considerado mistura entre duas fontes (efluente) e posterior reúso, reúso direto e mistura e reúso com água limpa. Apenas um contaminante, teor de cloretos, foi considerado na aplicação do procedimento. Este contaminante foi escolhido por avaliação dos elementos que não fazem parte do processo de fabricação, mas estão presentes na corrente de processo (NPE's). O objetivo do estudo dos NPE's é avaliar o efeito do acúmulo destes na corrente de processo. O reciclo de efluentes altera as composições e vazões ao longo do processo. Este efeito pode ser acompanhado pelo uso do diagrama "path", o qual considera o efeito do acúmulo desses elementos devido ao reúso e reciclo das correntes no processo. As equações desse diagrama foram incluídas no programa de otimização matemática, considerando também as soluções iniciais obtidas no primeiro gráfico. A otimização não-linear é flexível e permite considerar todas as restrições de vazão e limites de concentração das fontes e dos processos. Os autores também consideram procedimentos para regenerar correntes do processo de forma a tornar o reúso e reciclo termodinamicamente viáveis. Foram obtidas por Partasarathy e Krishnagopalan (2001) diversas soluções; a medida que aumenta o número de operações de reciclo aumenta o custo com regeneração das correntes, embora o consumo de água seja menor. Para determinar o reciclo mais econômico, é necessário um estudo comparativo entre o custo de regeneração e a redução do uso de água. Pôde-se observar no diagrama fonte-sumidouro que quanto maior a concentração de cloretos no efluente, menor será a vazão dele para substituir a água, ou seja, a vazão de efluente reciclada é menor. A solução inicial é baseada em um método gráfico e o fluxograma final é obtido por otimização não-linear do problema. O resultado consiste na redução do consumo de 57% de água limpa, fornecendo três opções de processos de regeneração com investimentos na faixa de 7,2 a 3,6 milhões de dólares e tratamento de efluente e custos operacionais de 2,1 milhões a 880 mil dólares/ano.

Koppol *et al.* (2003) aplicaram metodologias já desenvolvidas por Savelski e Bagajewicz (2001) para simples contaminante e por Bagajewicz *et al.* (1999) para múltiplos contaminantes, na busca da solução de descarte zero de água em quatro processos industriais: uma planta de tricresil fosfato, uma de cloreto etílico, uma de papel não-branqueado e outra de refino de petróleo. Os autores aplicaram programação matemática linear, tanto para simples contaminante quanto para múltiplos contaminantes (sendo este utilizado apenas na planta da refinaria), e descreveram em detalhes os modelos matemáticos utilizados. Para determinar a possibilidade de descarte líquido zero e sua possível vantagem econômica, foram exploradas várias configurações de tratamento de fim de linha e de regeneração, usando diferentes tecnologias. O descarte zero só foi possível na planta de papel não-branqueado (simples contaminante – SST), onde foram propostos três cenários: reúso sem regeneração, reúso com regeneração física (flotação por ar dissolvido) e reúso com regeneração física em combinação com membrana (ultrafiltração), sendo observado neste último cenário que a regeneração com concentração de saída abaixo de 20 ppm possibilita a descarga de líquido zero e, ao mesmo tempo, diminui o custo operacional total neste intervalo tanto para tratamento físico quanto físico/membrana, fazendo do descarte zero uma opção vantajosa. Nas demais plantas industriais não foi possível o descarte zero, porém foram observadas reduções significativas no descarte líquido e no custo operacional por meio de regeneração e reúso.

Shafiei *et al.* (2004) propuseram um algoritmo genético em combinação com programação linear na tentativa de promover um sistema fechado em uma indústria real de papel e celulose. Os autores assumiram que um sistema totalmente fechado ou efluente zero, geralmente não é um objetivo prático; além do mais, a solução ótima de sistema fechado é específica para cada indústria, devido a grandes diferenças de processo. O trabalho começou com a caracterização individual das operações, definindo cada fonte e demanda de água e suas concentrações de finos, fibras e contaminantes (STD). Quatro funções objetivo foram consideradas na aplicação do algoritmo genético a fim de examinar a aplicabilidade do método: minimização de perdas de fibras

longas; maximização da drenagem de finos do sistema; minimização de perdas de fibras longas e máxima drenagem de finos simultaneamente e por último, minimização do consumo de água mudando as concentrações limites nos “chuveiros”. Vale ressaltar que restrições nas correntes de demanda foram consideradas a fim de produzir soluções alternativas. Os resultados otimizados obtidos foram apresentados para cada função objetivo. Os autores concluíram que as soluções obtidas dependem muito da formulação do problema, que neste caso alcançou melhores resultados para a quarta função objetivo minimizando em 72% o consumo de água. A incorporação dos algoritmos genéticos ao problema aumenta a eficiência da busca sistemática por rede ótima pela programação matemática linear. O trabalho não apresentou o fluxograma do processo inicial nem do ótimo, dificultando a visualização das correntes, assim como não considerou sistemas com regeneração.

Abassi e Abassi (2004) conduziram uma avaliação ambiental em uma indústria de papel e papelão na Jordânia, implementando o conceito de produção mais limpa e baseando-se em uma estratégia ambiental integrada e preventiva. Utilizando uma ferramenta de auditoria de perdas (constituída de três fases: pré-avaliação, análise de entradas e saídas e uma terceira fase, de síntese, na determinação de pontos fracos) foi possível identificar cinco opções de melhorias: reúso, mudanças tecnológicas, mudanças na matéria-prima, cuidados na manutenção da indústria e mudanças no produto final. As maiores potencialidades de melhoria foram detectadas na quantidade de água de processo consumida, na geração de efluentes aquosos, na planta de tratamento de efluentes aquosos, no consumo de energia e no uso de matéria-prima. Segundo os autores, nesta indústria, uma redução considerável no consumo de água poderia ser atingida com a condensação do vapor gerado pela unidade de secagem, através da implementação de um sistema fechado de secagem, resultando numa economia anual de 29%, com um custo estimado de 10000 dólares e um tempo de retorno de três meses. O trabalho não cita em que parte do processo esta água seria reusada. Outra opção seria a separação de duas correntes, a da água de resfriamento “limpa” e a da água “branca”, resultante da produção de papelão, que contém uma DBO

significativa e sólidos suspensos. Esta separação de efluentes aquosos levaria a uma economia de 100% no consumo de água limpa. O trabalho não deixa claro a estratégia do reúso de água, em que etapas do processo essa água seria reutilizada. Também não foi apresentado o fluxograma do processo, dificultando a visualização das correntes de processamento. Foi proposto também o reúso de matéria-prima através da recuperação de fibras suspensas no efluente e também o reúso do lodo removido como combustível. Como mudanças tecnológicas, foram propostas modificações na planta de tratamento de efluentes, a fim de aumentar a eficiência do tratamento, como o rearranjo do aerador existente e a substituição do tanque de flotação por outro de maior capacidade. Modificações na seleção e coleta de matéria-prima (papéis usados), construção de abrigos e colocação de pavimentos nas áreas de estocagem, assim como o aumento da qualidade do produto final através da implementação de uma técnica chamada despigmentação, foram propostos também, porém, as opções que acarretariam maior vantagem econômica seriam o reúso e as mudanças tecnológicas. Os autores ressaltam que as sugestões de melhorias são independentes e podem ser aplicadas pela combinação de uma ou mais opções.

Del Grande (2004) apresentou em seu trabalho de dissertação de mestrado, formas de reduzir a captação de água e geração de efluentes em uma indústria de celulose com tecnologia de branqueamento TCF (totalmente livre de cloro). O texto discute e avalia alternativas para o reúso da água na indústria, baseados no conceito de tecnologia mais limpa. Além deste, foram apresentados também conceitos que apóiam a gestão ambiental na indústria, tais como: sistema de gestão ambiental baseado na norma ISO 14001 e oportunidades de melhoria na gestão ambiental, fechamento de circuitos e redução de efluentes na fonte. A aplicação destes conceitos e da metodologia utilizada levou à implantação de um sistema de monitoramento contínuo qualitativo e quantitativo dos principais contribuintes ao efluente final, ao aumento da conscientização ambiental e a soluções com custos relativamente baixos e com retorno sobre investimento menor que um ano.

Andrade (2006) estudou a viabilidade técnica de se usar o efluente gerado nas máquinas de papel (a água branca), nas prensas de lavagem do branqueamento, visando uma redução no consumo de água fresca nestes equipamentos. O estudo foi aplicado na Ripasa S.A. Celulose e Papel, onde foi possível reduzir aproximadamente 13% do consumo de água fresca, tendo-se como principais restrições a concentração de matéria orgânica seguida da concentração de cálcio presentes na água branca.

Avsar e Demirer (2006) também aplicaram o conceito de produção mais limpa, desta vez em uma indústria de papel e celulose localizada na Turquia. Primeiramente foi realizada uma auditoria constituída de três fases: (1) fase de pré-avaliação, (2) fase de coleta de dados para um posterior balanço de massa e (3) fase de síntese, em que os dados da fase anterior são comparados com indicadores ambientais encontrados na literatura para indústrias de papel e celulose de processo similar, e que após uma avaliação, são traduzidos em um plano de redução de perdas. O consumo de água e de energia, a taxa de geração e a carga poluidora dos efluentes aquosos por tonelada de papel e celulose produzidos nesta indústria não atingiram os valores recomendados (indicadores ambientais). Baseados na auditoria interna, opções de produção mais limpa foram sugeridas, como: (i) na operação de corte da madeira e produção de cavacos, o reciclo da água recuperada utilizada para transportar as toras de madeira e gerenciamento da água de tempestades; (ii) na operação de produção de polpa por meio químico e mecânico – CTMP, os aperfeiçoamentos da seleção de matéria-prima, da uniformidade dos cavacos, do processo de deslignificação, propondo uma deslignificação estendida, do gerenciamento do licor e da prevenção e controle de derramamentos e escapes; (iii) na operação da máquina de papel, a instalação de um tanque de extração à vácuo, a redução do consumo de água fresca nos chuveiros utilizando alta pressão e o reciclo da água de resfriamento; e (iv) no consumo de energia, uma economia estimada acima de 10% poderia ser alcançada apenas com a manutenção apropriada da água quente e do isolamento do encanamento de vapor. Estas opções reduziriam significativamente o consumo

de água e energia, assim como a carga de DBO, DQO e SST (sólidos suspensos totais) nos efluentes.

Lovelady *et al.* (2007) trouxeram uma abordagem de integração mássica para a otimização do uso de água e descarte em uma indústria de papel e celulose. Assim como em Parthasarathy e Krishnagopalan (2001), o trabalho se baseou na utilização de um modelo matemático não-linear que rastreia correntes de água e os elementos não processuais (NPE's), em "leis" sistemáticas para redução de água através de estratégias de integração mássica (que incluem nenhum/baixo custo técnico, assim como custo de capital) e por fim, um modelo de otimização para a melhor alocação, reciclo e separação de correntes aquosas. Foram considerados três contaminantes: Cl, K e Na, que foram rastreados pelo diagrama "path" para fornecer detalhes de propagação e acúmulo das espécies para a análise de integração mássica. Foram considerados reúso direto e regeneração com reúso, porém o reciclo de um efluente para a mesma operação que o originou foi proibido.

Considerando reúso direto, o consumo de água foi reduzido a 40123 t/d, ou seja, foi obtida uma redução de 23% em relação ao consumo inicial 52197 t/d. Considerando regeneração do efluente do branqueamento e reúso, o consumo de água foi reduzido a 19615 t/d, representando uma redução de 62% em relação ao valor original. O trabalho propõe a utilização de novas tecnologias para a remoção de NPE's e afirma que 81% da água podem ser economizados, porém não especifica a natureza da tecnologia.

Asghar *et al.* (2007) apresentaram em seu trabalho um esforço na tentativa de fechar o ciclo de água na indústria de papel e celulose, uma das maiores indústrias geradoras de efluente e a terceira maior consumidora de água no mundo. Asghar e colaboradores estudaram o uso do efluente tratado para irrigação na produção de alimentação animal, ou seja, objetivaram o reúso fora do processo de produção. Acreditaram ser uma alternativa aos problemas enfrentados com o reúso e/ou reciclo no próprio processo produtivo, como o aumento da concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos, que em termos, pode afetar a formação do papel, aumentar a carga bacteriana ou ainda provocar corrosão e maus odores. Foram monitorados a irrigação do

efluente tratado, o solo, a água subterrânea e o tecido vegetal da planta. Não foram observados impactos negativos no solo irrigado e nem na água subterrânea, assim como na área adjacente (rio). Porém, a questão social quanto ao uso de plantações irrigadas com água reciclada e o impacto resultante no valor de mercado da produção ainda é uma preocupação. O trabalho fugiu ao conceito de fechamento de circuito de água, uma vez que, segundo Wiseman e Ogden (1996), o fechamento se dá através da promoção da água de processo no próprio ciclo produtivo.

3.3 Elementos que não fazem parte do processo – NPE's e suas conseqüências provocadas pelo reúso de correntes

O atual aumento da preocupação com o meio ambiente tem levado as indústrias de papel e celulose a sofrer fortes pressões, no sentido de reduzir os impactos de suas atividades sobre o meio ambiente, uma vez que essas indústrias são grandes consumidoras de água e geradoras de efluentes. No intuito de atingir também padrões ambientais impostos pelos órgãos do governo, várias tecnologias estão sendo aplicadas há alguns anos, como: recirculação do filtrado do branqueamento; melhor gerenciamento da água e controle do processo; menor aquecimento do licor negro; reutilização da água de selagem das bombas de vácuo; controle e recuperação de vazamentos das partes que estão fechadas no sistema e reutilização da água branca da máquina de papel. Essas tecnologias de reutilização de água podem acarretar sérios problemas em virtude do acúmulo de NPE's (íons, sais e outros radicais formados que não fazem parte do processo), como: corrosão, incrustação, entupimento dos tubos da caldeira de recuperação, formação acelerada de lama no forno de cal, aumento do consumo de produtos químicos, degradação do peróxido de hidrogênio e ozônio utilizados no branqueamento, entre outros (Rabelo *et al*, 2001).

A recirculação de filtrados no branqueamento, em sistemas sem o uso de cloro elementar (ECF) e sem o uso de cloro e seus compostos (TCF), tornou-se interessante, uma vez que a diminuição e eliminação dos compostos

clorados, presentes nos filtrados de branqueamento, facilitam o seu reúso nas outras etapas do processo.

A maior parte dos elementos não processuais presentes no processo é originário da madeira que alimenta os digestores, cerca de 60%; dos produtos químicos utilizados durante a polpação, em torno de 35%; e da água fresca utilizada no processo, aproximadamente 5,0%; e por uma pequena parte associada à degradação dos equipamentos presente no processo (Rabelo *et al.*, 2001).

Os NPE's associados à madeira são difíceis de serem controlados, pois dependem da característica do solo, localização geográfica, espécie e idade da árvore. A associação destes íons metálicos na madeira pode ser de três maneiras; (i) através dos íons livres ligados aos grupos carboxílicos na hemicelulose, (ii) os íons metálicos podem estar anexados na lignina e nos extrativos pela formação de compostos complexos; e (iii) pode haver a possibilidade de ocorrer a formação de sais metálicos de baixa solubilidade (Rabelo *et al.*, 2001).

Na etapa de transporte da madeira, por exemplo, a sílica e o alumínio são os elementos normalmente associados, sem esquecer dos cloretos se os cavacos ou toras foram transportadas pelo mar. Para a madeira, a grande fonte de metais é o solo, que contribui com quantidades significativas de alumínio, sílica, ferro, cálcio e magnésio. Porém, é necessário que se faça aqui uma distribuição dos metais: os que acompanham as toras, como o alumínio, ferro e silício e que por isso podem ter suas concentrações reduzidas pela lavagem das toras, dos que são integrantes da madeira como cálcio, magnésio, cloro e potássio e que não tem suas concentrações modificadas pela lavagem (Sacon *et al.*, 1995).

Já os NPE's associados aos reagentes químicos e a água são mais fáceis de serem controlados, os quais podem ser reduzidos através da utilização de reagentes químicos com altos índices de pureza ou através da utilização de técnicas com alta capacidade de retenção de íons, como osmose reversa, ultrafiltração, troca iônica, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química e eletrodialise (Rabelo *et al.*, 2001). O *make-up* de cal

pode contribuir para a concentração de sílica, magnésio e obviamente de cálcio. Neste insumo, a variação se dá em função do carbonato de cálcio ou do tipo de processo, se o *make-up* for cal propriamente dita (Sacon *et al.*, 1995). Em relação à água, é preciso se atentar ao fato de que se os tratamentos convencionais eliminam alguns destes metais, outros que continuam dissolvidos podem continuar no processo, dependendo do tratamento utilizado.

Estudos de processos definidos como “kidneys” (filtração ou depuração destes elementos) estão sendo realizados no intuito de eliminar ou isolar estes NPE’s. Os principais “*kidneys*” estão associados na retirada destes elementos como os “*dregs*” do licor verde ou com a retirada dos “*grits*” ou então associados com a lama de cal.

O acúmulo dos NPE’s pode proporcionar um desequilíbrio no balanço de sódio e enxofre, alterando-se de um excesso de enxofre para um excesso de sódio. Isto é devido ao hidróxido de sódio adicionado durante o branqueamento, necessitando-se assim adicionar enxofre ou eliminar o sódio em excesso, através de purga ou pela lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático (Rabelo *et al.*, 2001)

Conseqüências causadas pelo acúmulo dos NPE’s durante o reaproveitamento dos filtrados de branqueamento são resumidas no Quadro 1.

Quadro 1. Principais elementos não-processuais e suas conseqüências

Elementos Não Processuais (NPE’s)	Conseqüências
Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cobalto (Co)	Decomposição do peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) Aumento do consumo de produto químico
Potássio (K), Cloro (Cl), Cromo (Cr)	Corrosão dos equipamentos e tubulações
Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Silício (Si), Bário (Ba), Magnésio (Mg), Manganês (Mn)	Incrustações - principalmente na caldeira de recuperação, evaporadores e lavadores
Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn), Cromo (Cr)	Problemas ambientais - Elevada toxidez devido serem metais pesados; Aumento do nível de inertes
Magnésio (Mg), Silício (Si)	Problemas de filtração na lavagem da lama de cal, dificuldades de sedimentação nos clarificadores de licor
Fósforo (P), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Silício (Si)	Aumento da carga de inertes no ciclo de cal e aumento do risco de corrosão
Fósforo (P), Nitrogênio (N)	Crescimento microbológico (nutriente), conseqüente formação de lodo e impacto ao meio ambiente

Fonte: Rabelo *et al.*, 2001

Johnson (1996) estudou o efeito do manganês na produção de polpa Kraft. Como todo NPE, o manganês não é desejado na polpa celulósica e nem participa de forma benéfica no processo. A madeira é a maior fonte deste metal. O principal efeito do manganês é no branqueamento com peróxido e ozônio, pois catalisa a decomposição do peróxido sob condições alcalinas, resultando na formação de hidroxilas e superóxidos. Estes radicais promovem uma polpa de baixa viscosidade e pouca força. Já no ciclo de recuperação de químicos, o manganês não apresenta efeito negativo.

Desta forma, é essencial controlar a presença do manganês. Este pode ser removido da polpa por acidificação (pH abaixo de 2,5) ou por um agente quelante. Contudo, se a polpa não for lavada, mais de 70% deste metal reassocia-se com a polpa quando o pH retorna para condições alcalinas. Ao mesmo tempo, se esses filtrados contendo manganês forem reciclados, então ele pode precipitar nas fibras celulósicas. Por isso, em sistemas de reúso de água, deve-se atentar para esses filtrados. Uma concentração abaixo de 3 ppm (mg Mn/kg fibra) é indicada na entrada do branqueamento com peróxido e ozônio para controle.

Rabelo *et al.* (2001) verificaram a influência dos elementos não-processuais (NPE'S) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF) com o fechamento do circuito de filtrados no sistema. Em virtude da reutilização dos filtrados promover o possível acúmulo destes elementos (NPE'S), com o desenvolvimento de corrosão nos tubos da caldeira, formação de lama no forno de cal e outros problemas, foi realizado um estudo nas amostras coletadas de filtrados, efluente, pastas e água utilizadas em diversos pontos do branqueamento. Nas amostras de pastas foram quantificados Na, K, Mg, Mn, Ca, Cu, Fe, Ba e S por espectrofotometria. As amostras de filtrados, efluente e águas, foram quantificadas por cromatografia iônica (Mg, Na, K, Ca, sulfato, nitrito, nitrato e cloreto), por absorção atômica (Cu, Fe e Ba) e por espectrofotometria (Mn). A alvura da pasta branqueada também foi analisada, como parâmetro final de qualidade; os testes realizados em reflectômetro e medidos em %ISO. Foi observado que à medida em que os filtrados foram recirculados em contra-corrente, as concentrações de NPE'S aumentaram,

enquanto que na pasta diminuíram à medida que esta foi sendo branqueada, com exceção do Fe e Mg. Nas águas, a concentração de NPE'S apresentaram valores inferiores aos encontrados nos filtrados, demonstrando assim, que a principal entrada destes elementos no branqueamento está associada principalmente à madeira e aos produtos químicos utilizados durante o processo. No efluente, como já era esperado, foi encontrado uma maior concentração de sódio e sulfato, em virtude dos produtos químicos utilizados na produção da pasta Kraft e no branqueamento.

Sacon *et al.* (1995) realizaram um levantamento e conseqüentemente um balanço de metais e não-metais, em todo o sistema de recuperação e fabricação de polpa Kraft, usando análises de absorção atômica.

No ciclo do sódio, ou seja, a área que engloba a evaporação, a caldeira de recuperação, caustificação e forno de cal, os NPE's seguem uma tendência de acumulação no sistema, em ordem decrescente:



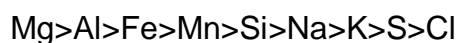
O fator de acúmulo é diretamente proporcional a solubilidade do elemento durante os diversos estágios do processo. O Mg e o Ca, por apresentarem baixa solubilidade no sistema e conseqüentemente um fator de acumulação baixo, são retirados facilmente do processo através de um bom processo de clarificação. Porém, o K e Cl apresentam maior fator de acúmulo (maior solubilidade nesse sistema) e por isso maiores impactos num circuito fechado. Sobre o K, Cl e Fe tem-se:

❖ Potássio (K): Grande impacto na caldeira de recuperação, onde associado com cloreto reduz a temperatura de fusão das cinzas, aumentando a capacidade de incrustação e reduzindo o tempo de operação entre uma lavagem e outra. Paliativamente, as indústrias purgam as cinzas da caldeira, entretanto, o impacto econômico e ambiental é alto.

❖ Cloro (Cl): Além do efeito na caldeira de recuperação citado acima, o cloreto tem efeito nas partes mais frias da caldeira, pois provoca corrosão em virtude da formação de ácido clorídrico.

❖ Ferro (Fe): Na forma de hidróxido de ferro é insolúvel no licor verde, portanto, este elemento é altamente dependente de uma boa clarificação deste licor.

No ciclo do cálcio, a ordem decrescente de acumulação é apresentada a seguir:



Segundo os autores, a clarificação/filtração do licor verde ou branco é a maneira mais eficiente para remoção desses compostos, uma vez que o cálcio, magnésio, ferro e manganês na forma de carbonatos ou hidróxidos são extremamente insolúveis. A saída destes elementos também pode se dar através dos dregs ou grits. Sobre Al, Mg, Si e Fe tem-se:

❖ Alumínio (Al): O fator de acumulação é fortemente dependente da quantidade de magnésio que é introduzida no sistema. Valores altos de magnésio reduzem a quantidade de alumínio no sistema, pois ocorre a formação do composto hidrotalcita, um sal duplo de magnésio e alumínio. Ele é retirado através da purga da lama.

❖ Magnésio (Mg): Hidróxido de magnésio é o composto de magnésio mais comum no ciclo de Ca e por ter características gelatinosas pode causar problemas de entupimento em filtros de licor branco ou filtros de lama.

❖ Sílica (Si): A medida que aumenta sua concentração no sistema pode ocorrer reduções na reatividade da lama, cujos compostos silicados fundem na superfície da cal, reduzindo a porosidade, e com isto reduzindo a capacidade de absorção do licor verde na etapa de caustificação.

❖ Ferro (Fe): Traz problemas de má clarificação para o licor branco se não for bem retirado através de uma boa clarificação do licor verde.

Quarenta e duas amostras foram coletadas em diversos segmentos: digestor, deslignificação, branqueamento, recuperação, caustificação e insumos. Os íons selecionados na pesquisa foram: Mn, Mg, Fe, Al, Ca, Si, Na, K e Cl. Foi observado que a grande quantidade de elementos metálicos está retida na polpa. A celulose, de natureza negativa, funciona como captadora de íons metálicos positivos, o que corresponde ao universo analisado, exceto o cloreto. Neste estudo, os filtrados não comprometeram o fechamento do circuito. Porém, para sistemas fechados, as purgas, no que diz respeito aos cloretos e ao potássio, devem ser consideradas. O uso eficiente do clarificador de licor verde é uma opção barata para retirada de metais do sistema quando comparado a outros equipamentos ou eventualmente purgas na área.

Richardson *et al.* (1998) avaliaram o comportamento dos elementos não processuais na área de recuperação química e caustificação de quatro indústrias de polpa Kraft e uma que utiliza o processo do sulfito, em pH ácido. Foram coletadas mais de 75 amostras em cada indústria. Para as quatro indústrias Kraft, o fator de enriquecimento nas cinzas depositadas foram: 2.69, 1.68 e 2.44, para os elementos cloreto, potássio e zinco, respectivamente. A remoção destas cinzas deve ser considerada como um ponto de purga para estes três elementos. Ca, Mg, Mn, Fe e Zn foram removidos eficientemente do sistema de recuperação química durante a clarificação do licor verde. Este procedimento é essencial nas indústrias que fazem reciclo de efluentes do branqueamento. A filtração do licor verde clarificado aumenta muito a eficiência de remoção de Ca, Mg e Mn e ligeiramente a remoção de alumínio e sílica. O acúmulo de Ca, Al, Mg, Mn, Fe e Zn pode ser controlado através da saída de *dregs*. A purga do carbonato de cálcio da recaustificação é um ponto de expulsão do Al, Mg, Mn e Fe, pois mais de 86% destes elementos permaneceram no carbonato de cálcio.

Cabe lembrar que o método do DFA proposto neste texto é baseado nas concentrações limites (máximas) de entrada e de saída dos elementos considerados, respeitando a “carga” limite que o processo define.

3.4 Tratamentos de efluentes aquosos na indústria de celulose e papel

A indústria de papel e celulose gera uma quantidade considerável de poluentes caracterizados pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS), toxicidade e, coloração, quando os efluentes não tratados ou precariamente tratados são lançados no corpo receptor.

O processo de polpação é o que gera o efluente aquoso de maior concentração, principalmente na polpação química. Este contém detritos de madeira dissolvidos. O branqueamento gera a maior quantidade de substâncias tóxicas por utilizar cloro para dar brilho à polpa celulósica.

Atkinson (2001) aponta a osmose reversa de alta eficiência (HERO) como um sistema de tratamento de efluente aquoso para a indústria de papel e celulose, obtendo água de excelente qualidade para reúso. A unidade HERO pode ser acoplada após um tratamento secundário existente, porém deve ser precedida de duas etapas para evitar problemas de acúmulo e *fouling* na membrana: 1) uma resina de troca iônica, que remove dureza e metais e 2) degaseificação da água para a remoção da alcalinidade. Só então o pH é aumentado para acima de 9 e assim a corrente é alimentada na unidade HERO.

Pokhrel *et al.* (2004) avaliaram em uma revisão, os efluentes aquosos da indústria de papel e celulose e compararam o desempenho dos tratamentos destes efluentes. Os autores deixam claro que os tratamentos existentes são diversos, uma vez que há uma variedade grande de poluentes no efluente gerado. Dentre os tratamentos físico-químicos tem-se: Sedimentação/Flotação, Coagulação e Sedimentação, Adsorção, Oxidação Química, Filtração por membrana e Ozonização. Estes são aplicados para a remoção de sólidos suspensos, partículas coloidais, matérias flutuantes, compostos de cor e compostos tóxicos. Dentre os tratamentos biológicos tem-se: os tratamentos aeróbios (Lodo ativado, Lagoas Aeradas e Reatores Biológicos Aeróbicos), os tratamentos anaeróbios, os tratamento com fungos e tratamentos integrados.

Os sistemas de tratamento aeróbio e anaeróbio são ambos viáveis para o tratamento de efluentes de todos os tipos da indústria de papel e celulose,

exceto os oriundos do processo de branqueamento, que são menos suscetíveis ao tratamento por meios anaeróbios, uma vez que os mesmos são mais tóxicos que as bactérias anaeróbias. O tratamento anaeróbio de efluentes muito concentrados requer uma continuação do tratamento devido ao alto DQO residual. A combinação utilizando um processo anaeróbio seguido de um processo aeróbio, segundo os autores, é a melhor opção, pois pode-se desfrutar das vantagens de cada processo. A coloração é removida com mais eficiência pelo tratamento com fungos, coagulação, oxidação e ozonização. Compostos fenólicos clorados e AOX podem ser removidos por adsorção, ozonização ou filtração por membranas. Combinações de dois ou mais processos de tratamento físico-químicos e biológicos, com a otimização do processo, fornecem uma solução de longa data para o tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose.

3.5 Processo industrial de obtenção celulose e papel

O processo industrial de obtenção da pasta de celulose consiste, basicamente, na sua extração a partir das fibras vegetais contidas nos materiais lignocelulósicos, como a madeira, o bagaço de cana etc. Essas fibras ficam coladas umas as outras dando a madeira uma estrutura forte e rígida. Essa “cola natural” é chamada de lignina, ou seja, para liberar essas fibras precisa-se dissolver a lignina utilizando determinados reagentes químicos em temperaturas elevadas. De maneira geral, o processo envolve todas as áreas diretamente ligadas ao processamento da madeira para obtenção da fibra: pátio de madeira, linha de pasta e secagem.

A celulose é um polímero linear formado por várias unidades de carboidratos menores (β D anidroglicopiranoose), tendo como unidade de repetição, a celubiose, como pode ser visualizado na Figura 3. Essas moléculas se agrupam formando as fibras de celulose.

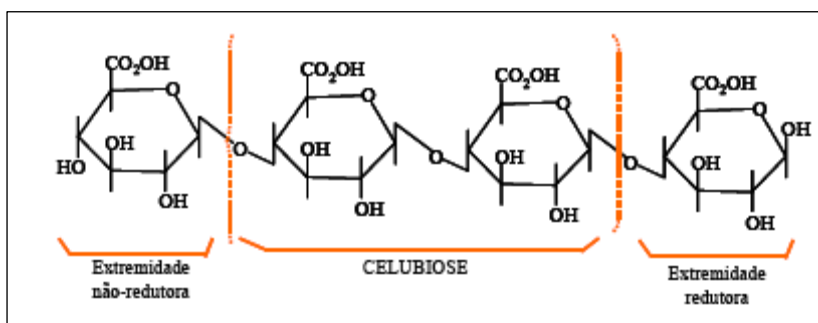


Figura 3. Estrutura da molécula de celulose

A extremidade redutora é altamente reativa. Quando exposta à oxidação, essa extremidade reage com O_2 e peróxidos, gerando o chamado descascamento da molécula de celulose, que é uma forma de degradação da fibra. Para fazer a “separação” da celulose, existem basicamente 3 processos:

1. Processo Mecânico
2. Processo Químico-Mecânico
3. Processo Químico

O Processo Mecânico consiste basicamente em pulverizar a madeira transformando-a numa pasta. Esse processo tem alto rendimento (em torno de 90%) e por isso a pasta produzida é também chamada de pasta de alto rendimento. Porém, a celulose obtida por esse processo não pode ser branqueada e possui qualidade inferior. Por isso, a pasta produzida por esse processo é utilizada na fabricação de papelão, embalagens etc.

O Processo Químico-Mecânico possui também um alto rendimento (embora não tão alto quanto o mecânico). Entretanto, a qualidade da celulose produzida neste processo é superior a do anterior.

O Processo Químico é o mais utilizado e tem um rendimento em torno de 50%. A celulose produzida por esse processo pode ser branqueada e por isso ela é utilizada em maior quantidade no mercado mundial. A produção de celulose pelo processo químico consiste basicamente em cozinhar a madeira a alta pressão na presença de um agente de cozimento, cuja função é ajudar a

quebrar as moléculas de lignina contidas na madeira, liberando assim as fibras de celulose.

Dentre os processos químicos para a produção de celulose existem dois principais:

- Processo do Sulfito
- Processo Kraft (ou do Sulfato)

O processo do sulfito se caracteriza por utilizar como agente de cozimento o bissulfito de sódio (NaHSO_3) em pH ácido. O bissulfito não é muito seletivo e ataca tanto a lignina quanto a celulose. Por isso a celulose produzida por esse processo possui uma resistência mecânica inferior. Além disso, por utilizar pH ácido, todos os equipamentos do processo devem ser de material especial, o que aumenta o investimento inicial. A recuperação de reagentes é difícil nesse processo. Entretanto a celulose obtida possui excelente alvura e os custos de branqueamento são menores quando comparados com os custos do processo Kraft.

O processo Kraft, o mais importante e difundido, se caracteriza por utilizar a soda (NaOH) como agente de cozimento em presença de sulfeto de sódio (Na_2S), que funciona como um agente seletivo protegendo a celulose do ataque da soda. Com isso, a celulose obtida neste processo possui uma maior resistência mecânica, daí o nome Kraft (“forte” em alemão). A denominação de processo sulfato não é adequada, pois faz pensar que o agente ativo de cozimento seja o sulfato, quando na realidade não é. Como o pH do processo é alcalino, não há necessidade de equipamentos de materiais resistentes à corrosão, economizando assim no investimento inicial. A recuperação dos reagentes é relativamente fácil e viável economicamente, gerando ainda energia para o processo. Porém são necessários mais reagentes no branqueamento da celulose, gerando um maior custo para obtenção da pasta branqueada.

A seguir são apresentadas as etapas de produção da celulose, que foram baseadas principalmente em Aracruz - Apostila, 2001.

3.5.1 Etapas de produção de celulose

O processo de obtenção de celulose branqueada é iniciado pelo condicionamento e transformação da matéria-prima vegetal, seguida por cozimento, lavagem e depuração da polpa, branqueamento da celulose e recuperação do licor de cozimento. Um diagrama de blocos geral de obtenção de celulose e papel é mostrado na Figura 4 abaixo:

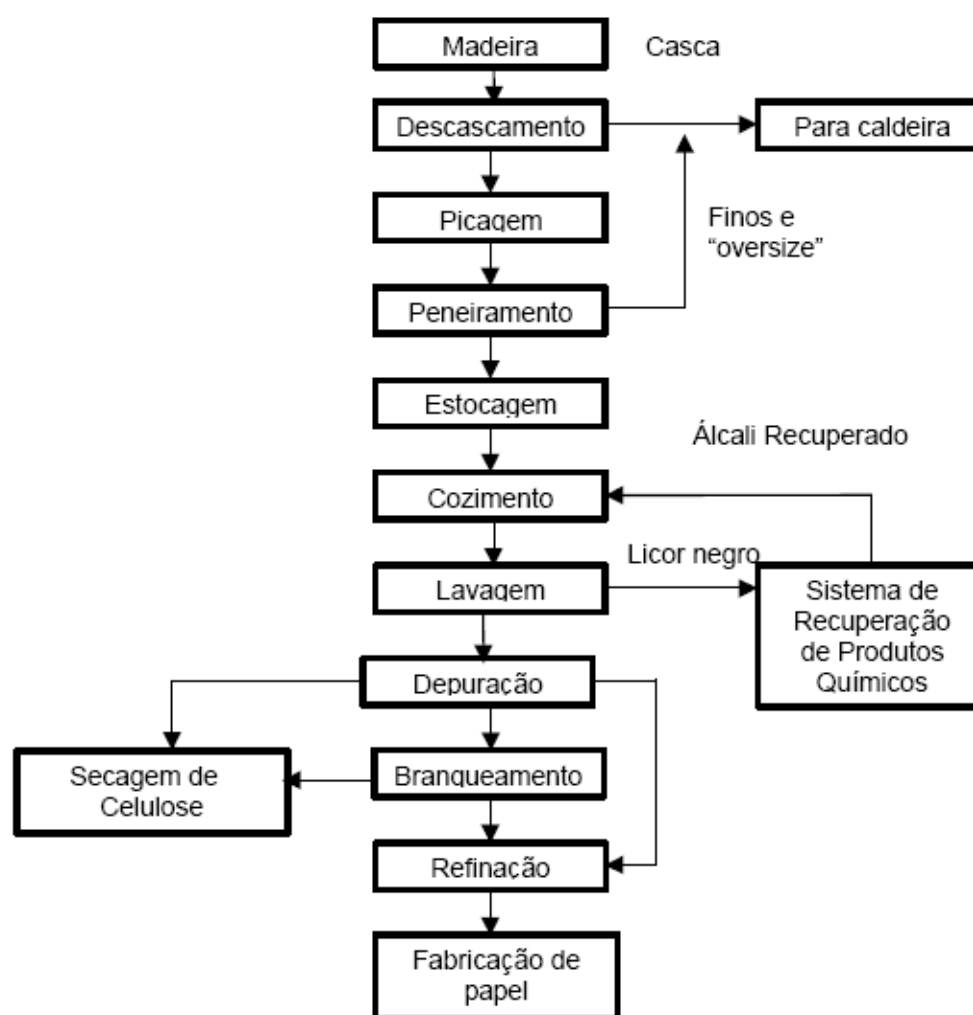


Figura 4. Diagrama de blocos de obtenção de celulose e papel
Fonte: Deon (2001)

3.5.1.1 Espécies de madeira

A espécie de madeira empregada no cozimento, mais do que qualquer outra variável do processo, é responsável por grandes diferenças na qualidade e nas propriedades da pasta.

O comprimento de fibras diferencia as folhosas e as coníferas, pois as primeiras apresentam fibras curtas medindo entre 1 e 1,5 mm, enquanto as últimas medem entre 3 e 5 mm. O comprimento de fibras é um fator importante para as propriedades físicas do papel. As propriedades físicas de pasta kraft de folhosas são, geralmente, inferiores às de coníferas.

Do ponto de vista da operação do cozimento kraft, as diferenças químicas são mais importantes; as folhosas geralmente possuem menor teor de lignina e maior teor de xilanas do que as coníferas. As folhosas deslignificam mais rapidamente que as coníferas, não apenas por apresentarem um menor teor de lignina, mas também pelo fato da maior porcentagem de lignina nas folhosas se encontrar na lamela média.

Quadro 2. Principais madeiras utilizadas no preparo de pastas de celulose

GRUPO	ESPÉCIE	CARACTERÍSTICAS
Coníferas (madeira mole)	Pinus Araucária	Fibras de 1 a 9 mm de comprimento e 9 a 21 mm de espessura.
Folhosas (madeira dura)	Eucalipto Acácia	Fibras de 0,7 a 2 mm de comprimento e 10 a 30 mm de espessura.

Fonte: Aracruz - Apostila, 2001.

3.5.1.2 Descascamento

As cascas possuem um teor de fibras utilizáveis relativamente pequeno, diminui o rendimento em celulose (produtividade por carga de digestor), além de afetar negativamente as propriedades físicas do produto e aumentar o teor de sujeira na pasta. Assim, a etapa de descascamento tem por finalidade:

- reduzir a quantidade de reagentes no processamento de madeira (polpação e branqueamento);
- facilitar a etapa de lavagem e peneiração.

As toras de madeira, após o descascamento, passam pela estação de lavagem, que visa à remoção das cascas soltas, areias ou pedras transportadas. É um sistema de chuveiros de água, sendo o transporte nessa

região feito em rolos, de modo a facilitar a eliminação das sujeiras pelos vãos entre estes.

As indústrias de celulose que realizam o descascamento em suas instalações se defrontam com um problema adicional: o que fazer com o grande volume de cascas gerado, já que a casca representa de 10 a 20% da madeira total. Atualmente, e principalmente devido à crise energética, as fábricas estão utilizando as cascas como combustível em suas caldeiras para a geração do vapor necessário ao processo. O poder calorífico desse combustível é influenciado, logicamente, pelo seu teor de umidade que, por sua vez, depende da quantidade de água utilizada durante o processo de descascamento.

3.5.1.3 Picagem

Após a lavagem, as toras são levadas pelo transportador de correia aos picadores para serem transformadas em cavacos (Figura 5), que são fragmentos de madeira, cujo tamanho facilita a penetração do licor de cozimento utilizado nos processos químicos. O intervalo de espessura de cavacos mais indicado para a obtenção da celulose kraft de eucalipto é entre 4 e 6 mm.

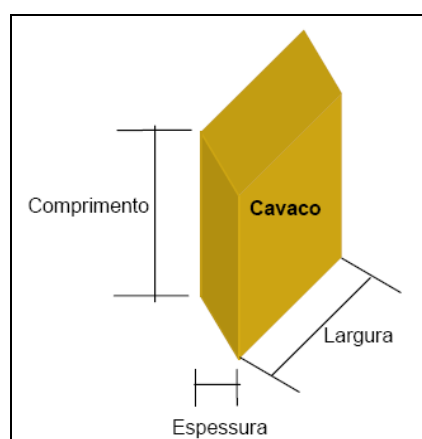


Figura 5. Modelo de cavaco e suas dimensões

As dimensões dos cavacos são importantes parâmetros a serem monitorados, pois quando mal dimensionados, podem acarretar perda no

processo por problemas no digestor. Além disso, os cavacos de madeira constituem um material de fácil transporte (por correias ou pneumaticamente).

Para se obter pastas de celulose uniformes, é necessário que o reagente químico se distribua de maneira igual por todo o cavaco. O transporte dos reagentes para o interior do cavaco ocorre segundo dois mecanismos:

- Penetração do licor nos cavacos devido a um gradiente de pressão hidrostática.
- Difusão de íons ou outros solutos através da água sob a influência de um gradiente de concentração.

A penetrabilidade da madeira é bastante influenciada pelo seu teor de umidade. Na madeira seca, o fluxo é 100 a 200 vezes mais rápido na direção das fibras do que quando perpendicular a elas. Em madeira saturada não há penetração, pois os lúmens das fibras já estão cheios de água e a entrada de reagentes se dá por difusão, o que resulta em um processo muito mais lento.

Após a picagem, os cavacos são classificados com o objetivo de separar os cavacos com as dimensões padrões para o processamento (os aceites), dos:

- cavacos super-dimensionados, que retornam ao picador;
- finos, que podem ser processados separadamente, ou então queimados na caldeira

3.5.1.4 Cozimento

Como colocado anteriormente, a operação de cozimento visa solubilizar a lignina que une as fibras de celulose na madeira. Isto é feito industrialmente em condições de pressão e temperatura elevadas para reduzir o tempo de cozimento a níveis compatíveis com a produção e dimensões dos equipamentos, em presença de uma solução de compostos de sódio. Os digestores, vasos de pressão nos quais se processa o cozimento, podem ser de dois tipos: estacionários ou descontínuos, e contínuos.

Nos digestores contínuos, a etapa de cozimento poder ser dividida em três: pré-aquecimento dos cavacos, impregnação com licor e o cozimento propriamente dito.

O pré-aquecimento visa expulsar o ar de dentro dos cavacos condensando o vapor nos espaços vazios e uniformizando a sua umidade. Dessa forma, os cavacos adquirem situação de máxima saturação de água. Esta operação é conduzida entre 100 e 150°C, evitando-se a utilização de vapor superaquecido. Pré vaporizações em temperaturas mais elevadas são benéficas à penetração; porém, temperaturas acima de 120°C promovem a pré hidrólise de carboidratos e as reações de condensação da lignina.

A impregnação uniforme do licor e o conseqüente tratamento químico e térmico idêntico para todas as fibras só é possível se os reagentes químicos forem transportados para o interior dos cavacos até o local de reação, ou seja, até a lamela média, onde a lignina está altamente concentrada. Os licores alcalinos envolvidos no processo Kraft são: licor branco, licor preto e licor verde. O licor branco é o nome aplicado ao licor alcalino, contendo as concentrações adequadas dos produtos químicos envolvidos no processo, ou seja, hidróxido de sódio + sulfeto de sódio + outros tipos de sais de sódio em pequenas quantidades. O licor preto é o licor do cozimento anterior, contendo constituintes de madeiras dissolvidos, e como reagentes não consumidos. Este licor, com aproximadamente 16% de sólidos, é usado como diluente para assegurar uma boa circulação da carga, sem introduzir uma quantidade extra de água. O licor verde é a designação do licor preto que foi submetido ao processo de recuperação até a etapa de caustificação. O Quadro 3, apresenta as concentrações em g/L dos principais componentes de cada licor.

Quadro 3. Composição dos licores (em g/L) do processo Kraft

Componentes (g/L)	Licor Branco	Licor Preto	Licor Verde
NaOH	112,8	6,6	30,0
Na ₂ S	20,8	7,2	30,4
Na ₂ CO ₃	15,6	27,5	113,6
NaOH + Na ₂ S+ Na ₂ CO ₃	149,2	41,3	174
Na ₂ S + NaOH	133,6	13,8	60,4
Sulfidez (%)	15,6	52,2	17,5

Fonte: Aracruz - Apostila, 2001.

Atingida a fase final de impregnação, uma parte do licor de cozimento é retirada, aquecida com vapor e retorna ao digestor no final da impregnação de modo a se obter a temperatura necessária para o cozimento. A reação de deslignificação se processa então com a solubilização da lignina no licor, em forma de composto orgânico de lignina-sódio e separação das fibras de celulose. No final do cozimento, o licor é extraído por meio de peneiras para um tanque de expansão (tanque de flash) e em seu lugar é injetado um licor frio mais fraco, proveniente do primeiro estágio de lavagem da polpa. A polpa é então descarregada pelo fundo do digestor a frio, o que permite a manutenção total de suas propriedades de resistência física, o que não acontece na descarga de digestores contínuos a quente.

Seja qual for o tipo de cozimento, este não pode ser levado até a remoção completa da lignina, pois isto acarretaria o ataque do álcali de cozimento à celulose, com conseqüente diminuição de rendimento.

As condições de cozimento são ajustadas em função do controle do grau de deslignificação efetuado em amostras de polpa coletada na descarga do digestor através de um teste simples de laboratório de titulação com permanganato de potássio (chamado número Kappa). A quantidade de permanganato consumido é proporcional ao teor de lignina residual. O número Kappa é, portanto, um número de referência utilizado na indústria para verificar o grau de deslignificação da matéria prima e, geralmente, varia na faixa de 0-40 indicando, por exemplo: um valor maior do que 35 para pasta celulósica que não sofrerá branqueamento (papel kraft), e um valor menor do que 20 para pasta celulósica que será submetida a etapa de branqueamento.

Terminado o cozimento, o conteúdo do digestor é descarregado sob pressão para o tanque de descarga. Do tanque de descarga a polpa é bombeada para as peneiras vibratórias para eliminação de nós ou caroços que não foram bem digeridos. Os rejeitos dessa peneira podem ser reconduzidos aos cozinhadores para novo tratamento ou podem ser moídos e utilizados como matéria prima para algum tipo de papel cartão.

3.5.1.5 Lavagem

A polpa descarregada dos digestores, além da lignina residual, apresenta-se impregnada com o licor de cozimento esgotado (licor preto) e com pequena porcentagem dos cavacos e nós da madeira mal cozidos. Esse material é transferido para filtros lavadores, que têm por finalidade lavar a massa, separando todos os solúveis das fibras de celulose. Trata-se de uma etapa de purificação das fibras e de recuperação do licor de cozimento.

Os filtros lavadores são constituídos por um tambor metálico, revestido com uma tela plástica que gira lentamente dentro de uma bacia. A separação da polpa do licor ocorre na parte superior do tambor, devido a formação de uma camada que é continuamente retirada e desviada para a Torre de alta consistência. O licor preto atravessa então a tela, penetra no interior do tambor, sendo sugado para o tanque de licor preto. A lavagem é feita por uma série de chuveiros instalados sobre a parte superior do tambor.

O fator crítico da etapa de lavagem está relacionado com a quantidade de água empregada. Uma quantidade excessiva de água exigirá gastos adicionais de energia para a concentração do licor negro. Por outro lado, uma lavagem insuficiente poderá resultar numa insatisfatória purificação da fibra, implicando em um consumo maior de produtos químicos na etapa de branqueamento. Um sistema alternativo é o processo de lavagem por difusão, no qual a polpa sofre várias etapas de diluição e compressão para retirada do líquido de lavagem. Toda a água utilizada na lavagem da polpa, ou vinda da umidade dos cavacos ou condensada do vapor, é incorporada ao licor preto e, em fábricas que utilizam sistemas de recuperação de químicos, torna-se um fator econômico a minimização de sua quantidade.

3.5.1.6 Depuração

Devido a sua coloração, a polpa lavada é denominada de polpa marrom. A polpa depositada na torre de alta consistência é previamente diluída com água até atingir uma consistência de 2,2 %, sendo em seguida bombeada para peneiras depuradoras centrífugas. Geralmente na indústria, são empregados

quatro depuradores primários, um depurador secundário e três estágios de limpadores centrífugos.

A parte da polpa rejeitada no depurador secundário é constituída principalmente de aglomerados de fibras e pode ser reaproveitada através de sua reintrodução no processo. A celulose recuperada é então encaminhada para o branqueamento ou então, para a fabricação de papel Kraft. Parte do filtrado (licor preto) é retornado ao digestor e o restante é transferido para o sistema de recuperação, onde é concentrado até um teor de sólidos de cerca de 50%, recebendo então a denominação de licor verde.

A lavagem e depuração deixam a massa sem os produtos químicos do cozimento e já sem a lignina dissolvida, ou seja, deixa na massa apenas produtos que só o branqueamento consegue remover.

3.5.1.7 Deslignificação com O_2

A deslignificação com oxigênio é uma tecnologia bem estabelecida que tem por finalidade a remoção de uma porção da lignina residual e a elevação da alvura da polpa marrom, dando continuidade ao processo de deslignificação iniciado no cozimento e mantendo a resistência da pasta (viscosidade). Além disso, é uma etapa importante na retirada de extrativos, principalmente daqueles que sofrem reações de saponificação em meio alcalino.

As principais vantagens resultantes do processo de deslignificação são: redução de consumo de produtos químicos no branqueamento e redução da carga de efluentes no branqueamento.

O processo de deslignificação com oxigênio depende de vários fatores como espécie de madeira utilizada, tipo de cozimento, número Kappa na entrada, requisitos do produto final e custos operacionais. A seletividade da deslignificação com oxigênio depende da temperatura, da carga de álcali, da quantidade de substâncias dissolvidas transferidas ao estágio de deslignificação, da consistência de pasta e da pressão do oxigênio. O grau de deslignificação obtido é avaliado através de análises do número Kappa em amostras de pasta coletadas antes e após o reator.

Embora a deslignificação com oxigênio seja uma alternativa de alto custo, ela é, atualmente, uma das melhores tecnologias para redução da carga poluente de uma planta de branqueamento. Essa etapa tem como vantagens a redução da demanda de cloro ativo nos estádios subseqüentes do branqueamento e a redução da carga poluente do efluente, tendo em vista que a matéria orgânica dissolvida nessa etapa é recuperada e utilizada como fonte de energia. Por outro lado, tem como desvantagens, além do alto custo de instalação e da limitada capacidade de deslignificação, uma elevação da carga de sólidos para o sistema de recuperação.

3.5.1.8 Branqueamento

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico cuja principal função é remover as impurezas que dão cor à celulose, melhorando as propriedades da pasta. Nesta etapa são removidos derivados de lignina ainda remanescentes na pasta. Grande parte das características do produto final depende fortemente da seqüência utilizada no branqueamento. Sendo assim, esta etapa é a mais importante no que diz respeito à diferenciação dos produtos. Essa diferenciação é feita alterando-se os químicos utilizados e algumas condições de processo.

Existem vários sistemas para especificação de cor. Para especificar cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenômeno visado. Por exemplo, o fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO) é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento.

Algumas substâncias são coloridas, pois contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda. Esses grupos funcionais são conhecidos como cromóforos. A maioria deles possui ligações insaturadas como C=O, C=C, N=N, em sistemas conjugados. Alguns grupos funcionais, apesar de não conferirem cor às substâncias, atuam aumentando a absorção dos cromóforos. Entre esses grupos estão as hidroxilas (-OH), as aminas (-NH₂) e os halogênios (Cl, Br). Tendo observado a natureza da cor na pasta, verifica-se que para branqueá-la, será necessário remover ou alterar

quimicamente as substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução ou hidrólise dos grupos saturados. Para atingir esse objetivo se utiliza uma combinação de reagentes em vários estágios alternando-se, por exemplo, processos oxidativos com processos de solubilização em álcalis.

A Tabela 1 mostra a notação e os reagentes utilizados nos estágios de processos de branqueamento.

Tabela 1. Notação e reagentes utilizados no branqueamento.

Estágio	Notação	Reagente
Cloração	C	Cl ₂
Cloração-Dioxidação (seqüencial)	C/D ou D/C	Cl ₂ e ClO ₂
Cloração-Dioxidação (simultânea)	(D+C)	Cl ₂ e ClO ₂
Extração Alcalina	E	NaOH
Extração Alcalina com Oxigênio	E ₀	NaOH e O ₂
Extração Alcalina com Hipoclorito	E _H	NaOH e NaClO
Extração Alcalina com Peróxido	E _P	NaOH e H ₂ O ₂
Hipoclorito	H	NaClO
Dióxido	D	ClO ₂
Peróxido	P	H ₂ O ₂
Oxigênio (Pré-branqueamento)	O	O ₂
Enzimas	X	-
Ozônio	Z	O ₃
Tratamento Ácido	A	SO ₂ ZnS ₂ O ₄ ou
Ditionito ou Hidrossulfito	Di	Na ₂ S ₂ O ₄

Fonte: Aracruz - Relatório, 2001.

✓ Cloração

Nos processos que ainda utilizam cloro, a cloração é geralmente o primeiro estágio das seqüências de branqueamento, sendo sua função principal a deslignificação da pasta e não a redução da cor. O cloro reage rapidamente com a lignina formando a clorolignina, uma substância colorida facilmente removida por extração com álcali.

O cloro, enquanto agente de branqueamento, foi largamente utilizado, devido ao seu baixo custo em relação a outras substâncias similares, mas vem sendo gradativamente substituído por outros oxidantes, devido ao impacto

ambiental causado pela contaminação dos recursos naturais com os compostos organoclorados formados.

✓ **Extração Alcalina**

A extração visa remover os componentes coloridos da pasta solubilizando-os em álcalis (normalmente NaOH) após o tratamento oxidante. A extração alcalina pode ser considerada como um estágio de branqueamento não-oxidante, pois não provoca degradação oxidativa das fibras, porém o uso de agentes oxidantes neste estágio tem sido muito utilizado atualmente. O peróxido de hidrogênio quando utilizado na etapa de extração possibilita uma diminuição da carga de reagentes clorados nos estágios seguintes, melhorando assim as características da pasta branqueada.

✓ **Dióxido de Cloro**

O dióxido de cloro teve seu uso generalizado para a maioria das pastas celulósicas em que a alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Além disso, pressões ambientais quanto ao uso do cloro (Cl_2) favorecem o maior uso do dióxido nos próximos anos. Embora ainda ocorra a formação de organo-clorados, estes são em quantidade consideravelmente menor do que quando se utiliza o cloro molecular.

O ozônio é um agente oxidante limpo, pois não gera resíduos, apenas oxigênio e água. Sua principal finalidade é favorecer a deslignificação. Sua desvantagem é a possibilidade de ocorrência de degradação da polpa, quando usado em altas dosagens (Del Grande, 2004).

O peróxido de hidrogênio permite atingir níveis de alvura aceitos pelo mercado, porém para alvuras altas é necessário utilizar o ozônio em estágio anterior ao peróxido, reduzindo então o consumo deste (Del Grande, 2004).

Dependendo do agente branqueante, a celulose é denominada:

- STD - Standard - com uso de cloro molecular
- ECF - Elementary chlorine free - sem uso do cloro molecular
- TCF - Totally chlorine free - sem uso de compostos clorados

A Figura 6 mostra um exemplo de seqüência de branqueamento para estes três tipos de celulose.

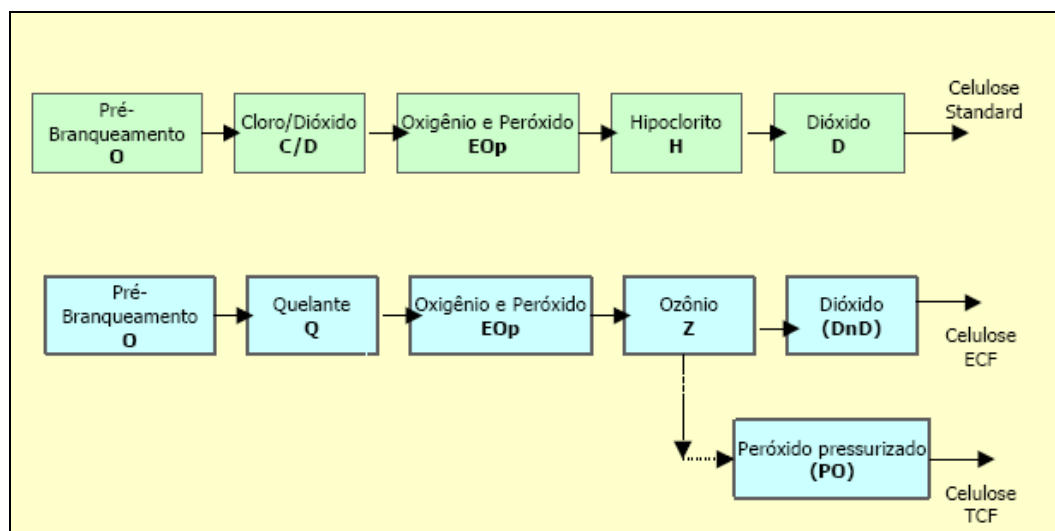


Figura 6. Seqüências de branqueamento
Fonte: Piotto (2003)

O branqueamento é efetuado em torres, em seqüências de dois a nove estágios. Cada estágio consiste na mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, na reação dessa mistura e na lavagem da polpa após a reação, conforme mostrado na Figura 7. Geralmente a polpa é lavada após cada estágio, para remover o material já oxidado e expor novas superfícies à ação do oxidante, reduzindo assim o consumo de reagentes. O sistema de lavagem é em contracorrente, para economizar água, energia e reagentes; água fresca e/ou água da máquina de secagem, somente são usadas no último estágio. Quanto menor o número de estágios, menor é o consumo de água (Del Grande, 2004).

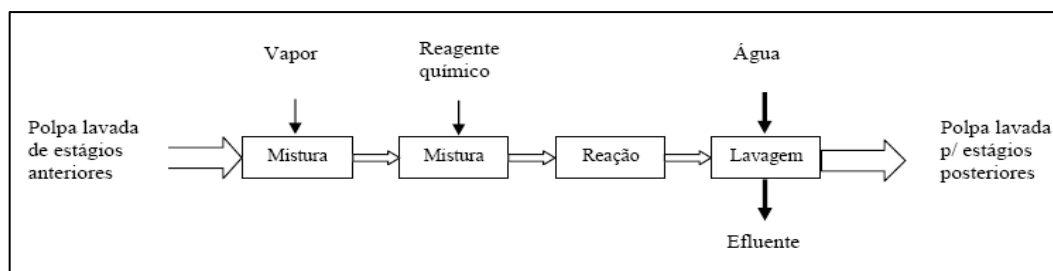


Figura 7. Fases de um estágio de branqueamento
Fonte: Del Grande (2004)

Ao final do branqueamento, parte dos íons terá sido removida pelas sucessivas lavagens, mas parte ainda permanecerá no interior das fibras ou como precipitado. Então o dióxido de enxofre (SO₂) é utilizado, na proporção de 1%, para baixar o pH entre 2,5 e 3,5, e promover uma eficiente redução do teor de cinzas, metais e agente branqueador residual (Del Grande, 2004).

A planta de branqueamento é considerada a maior fonte de poluição de águas da indústria de celulose. Quando presentes, cloretos e organoclorados, aliados ao baixo teor de sólidos, tornam inviável o envio deste efluente ao ciclo de recuperação. Algumas mudanças de tecnologia podem reduzir sensivelmente a formação de cloretos e derivados clorados da lignina e dos carboidratos, como a deslignificação com oxigênio, que reduz em cerca de 50% a quantidade de lignina a ser clorada, a deslignificação com dióxido de cloro, que favorece as reações de oxidação e fragmentação da lignina, sem substituição de cloro no anel aromático, reduzindo a toxicidade (o dióxido de cloro é muito seletivo, e forma AOX - compostos orgânicos halogenados - em pequena quantidade; não forma dioxinas), o branqueamento com ozônio, e o estágio ácido (Del Grande, 2004).

A direção atual das mudanças é na adoção da deslignificação estendida, deslignificação com oxigênio, redução do uso do cloro, aumento do uso do dióxido de cloro, aumento do uso do peróxido, e desenvolvimento de sistemas de fechamento de circuitos (Del Grande, 2004).

3.5.1.9 Secagem e Enfardamento

A etapa de secagem compreende os processos de depuração da pasta branqueada, formação da folha, secagem e enfardamento da celulose. A função da depuração é remover as impurezas que possam ter sido transportadas juntamente com a pasta branqueada. Depois de depurada a pasta seguirá para a máquina, onde ocorrerá a formação e posterior secagem da folha. Depois de secas as folhas de celulose são então cortadas e agrupadas em fardos que serão embalados e também agrupados.

3.5.5 Recuperação do licor de cozimento e energia

O sistema de recuperação do licor de cozimento e energia também faz parte do processo de obtenção da celulose.

O licor negro é extraído da lavagem e enviado para o sistema de recuperação de produtos químicos, para reaproveitá-los e utilizar os sólidos orgânicos dissolvidos da madeira como fonte de energia; isto torna o processo de produção de celulose economicamente viável. A Figura 8 mostra um fluxograma de um sistema de recuperação do processo Kraft.

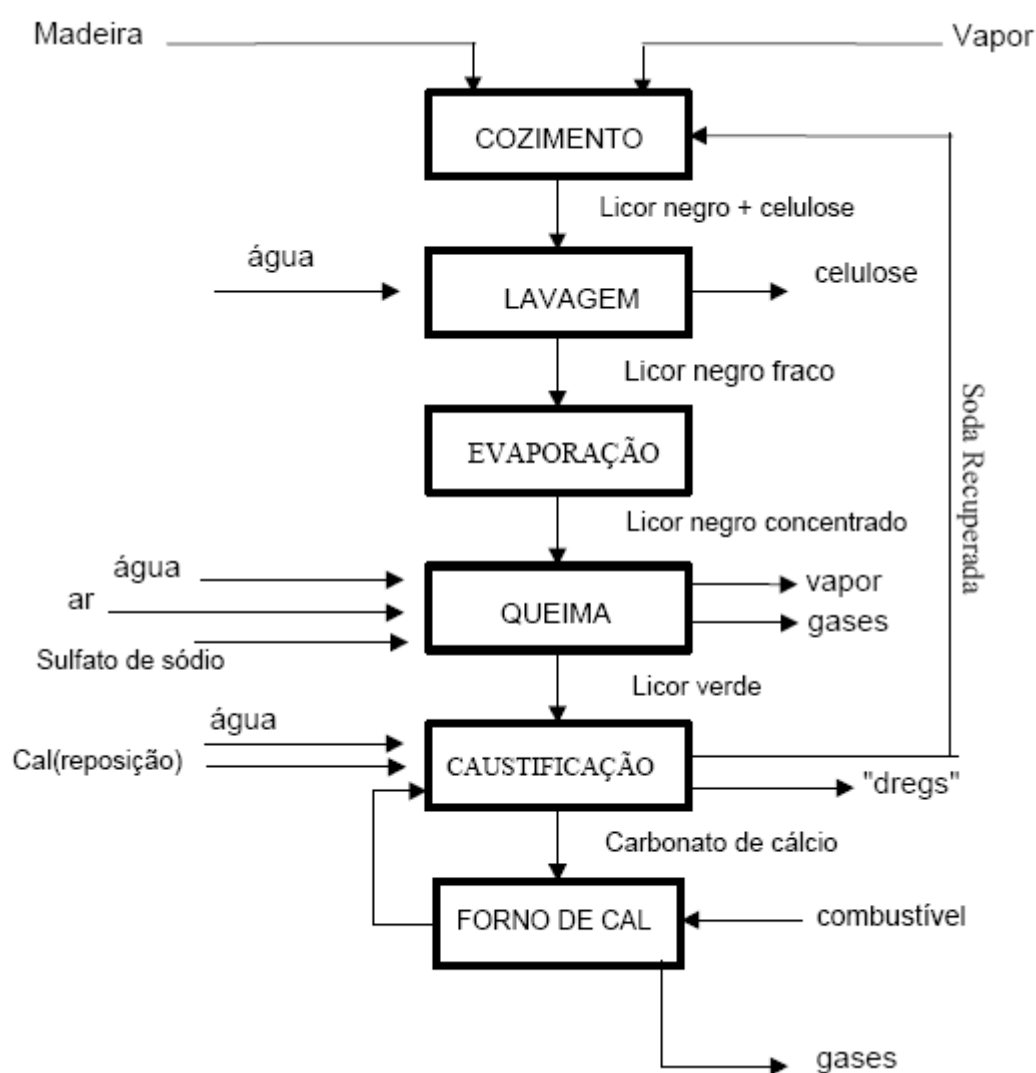


Figura 8. Ciclo de recuperação de produtos químicos.
Fonte: Deon (2001).

O processo de recuperação do licor é constituído pelas seguintes etapas principais:

- 1ª) Evaporação da água do licor negro para permitir a sua queima em caldeira;
- 2ª) Queima do licor negro na caldeira aproveitando a energia para a geração de vapor e a recuperação de compostos químicos inorgânicos;
- 3ª) Conversão do carbonato de sódio, oriundo da queima do licor negro, em hidróxido de sódio (caustificação);
- 4ª) Queima do carbonato de cálcio precipitado, regenerando óxido de cálcio.

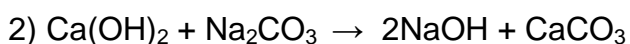
Na etapa de **evaporação**, a função dos evaporadores é a de concentrar o licor negro obtido na digestão da madeira a uma concentração tal que, quando injetado na caldeira de recuperação, ignifique e continue a queimar por força da matéria orgânica que contém. Na etapa de concentração, o licor negro passa de aproximadamente 15% de sólidos suspensos para uma faixa de 68 – 75% de sólidos suspensos para em seguida ser enviado à caldeira de recuperação. Na evaporação são formados condensados que são encaminhados para lavagem das polpas antes do branqueamento e o licor negro concentrado segue para a caldeira de recuperação (Andrade, 2006).

A **caldeira de recuperação** é um equipamento que tem três funções básicas: recuperar os reagentes inorgânicos, em forma apropriada para a reutilização; recuperar a energia, em forma de vapor; reduzir a poluição, tanto de emissões gasosas quanto líquidas. A função da caldeira em recuperar os inorgânicos presentes no licor negro se dá a partir da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro concentrado. Os fundidos são, geralmente, dissolvidos em um tanque de dissolução munido de agitador, parcialmente cheio com licor fraco de lavagem da área de caustificação. O líquido resultante, licor verde, tem coloração esverdeada devido à presença de pequenas quantidades de sais ferrosos. Este licor verde é posteriormente encaminhado ao sistema de caustificação (Andrade, 2006).

Uma outra função da caldeira de recuperação é a de fornecer vapor de alta pressão (acima de 42 kgf/cm²), que é encaminhado a uma unidade turbo-geradora. Após sua utilização, o vapor torna-se vapor de média e de baixa pressão, que são enviados para serem consumidos em diversas etapas de fabricação de papel e celulose (Andrade, 2006).

Após a troca térmica que gera os vapores, os gases da queima dos licores chegam ao precipitador eletrostático, que é o equipamento mais usado para a finalidade de captação das partículas arrastadas. As partículas dispersas nos gases de combustão podem ser classificadas em três tipos: partículas pesadas (contendo carbono e cinzas), partículas fundidas (formadas na zona de combustão por gotas de licor arrastadas) e partículas muito pequenas (geradas por condensação de compostos). Essas partículas constituem a cinza, que é (ou não) recirculada, sendo adicionada ao licor negro antes de ser queimado na caldeira, como citado anteriormente. Essa cinza possui um alto teor de compostos contendo cloreto e potássio, levando a um acúmulo destes íons dentro da caldeira e acarretando sérios problemas operacionais (Andrade, 2006).

Na etapa de **caustificação**, o licor verde proveniente da caldeira de recuperação segue para sua transformação em licor branco. A composição básica do licor verde é uma solução de Na₂S e Na₂CO₃. Este licor, encaminhado à caustificação, em um primeiro momento é estocado em um tanque para a clarificação/decantação de impurezas do licor, os chamados “*dregs*”, e em seguida é encaminhado ao apagador de cal onde se adiciona a cal, após esta adição ocorrem as seguintes reações (Andrade, 2006).



Logo após esta reação, o licor é encaminhado a um decantador, onde há a separação do carbonato de cálcio, na forma de lama, e do licor branco forte - Na₂S + NaOH - que será utilizado na etapa de digestão da madeira. A lama de carbonato de cálcio é encaminhada ao forno de cal, onde ocorre a recuperação

da cal, obedecendo-se a reação: $\text{CaCO}_3 + \text{Calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Andrade, 2006).

A lama de cal que sai do clarificador de licor branco, com teor de sólidos entre 35 e 40%, é bombeada ao lavador de lama de cal. O objetivo desta lavagem é recuperar todo o hidróxido de sódio do lodo de cal, antes de enviá-lo ao forno de calcinação. A água usada na lavagem da lama de cal pode vir de quatro pontos diferentes: água fresca do condensado dos evaporadores; efluente do lavador da borra; água de lavagem de pó do forno de cal e efluente do filtro da lama de cal (Aracruz - Apostila, 2001).

A lama de cal, lavada e com teor de sólidos entre 35 e 45% é concentrada em filtro a vácuo de tambor rotativo até atingir um teor de sólidos entre 55 e 75%. A torta assim obtida alimenta o forno de cal, onde o carbonato de cálcio é convertido em óxido de cálcio. Um alto teor de sólidos na torta obtida é desejável, tendo em vista a economia de combustível no forno de cal (Aracruz - Apostila, 2001).

3.5.6 Descrição sistemática da produção de polpa Kraft

A Figura 9 apresenta a representação esquemática do processo de produção de polpa Kraft, que será descrito novamente, porém resumidamente, para o melhor entendimento do leitor, uma vez que a figura abaixo mostra o processo integrado. Os cavacos e o licor branco (composto primariamente por NaOH e Na₂S) são alimentados a um digestor contínuo. A polpa cozida segue para a lavagem (lavagem da polpa marrom), na qual é separada do licor residual em uma série de lavadores tambores à vácuo e em contra corrente. Após a lavagem, a polpa é depurada (screening) em peneiras depuradoras centrífugas e depois é limpa (seqüência de branqueamento). Depois, o licor residual do cozimento e o licor resultante da lavagem da polpa, conhecido como licor preto fraco, é concentrado a licor preto forte por meio de evaporadores em série de múltiplo efeito e concentradores.

O licor forte é queimado na caldeira de recuperação a fim de reduzir compostos oxidados sulfurados a sulfito, queimar os químicos orgânicos, recuperar energia da combustão como vapor e recuperar os químicos

inorgânicos (conhecidos como *smelt*), que são usados para regenerar o licor de cozimento. O gás proveniente do forno de recuperação, que contém particulados como Na_2SO_4 e NaCO_3 , vai para um precipitador eletrostático, onde as partículas de cinzas são removidas do gás e podem ser retornadas ao licor preto forte.

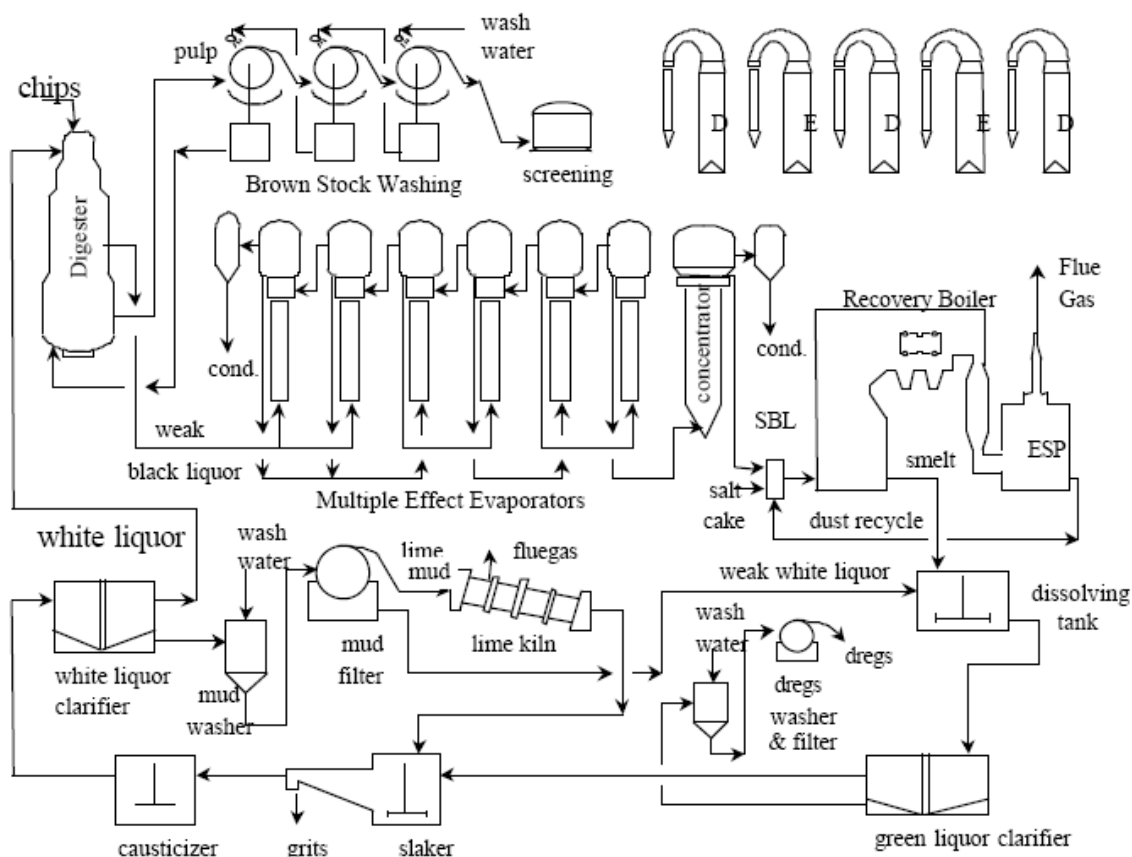


Figura 9. Representação esquemática do processo Kraft

Fonte: Lovelady *et al.* (2005).

O licor branco fraco do ciclo de cal e da lavagem dos *dregs* é usado para dissolver o *smelt* e formar o licor verde. O licor verde é clarificado para remover o material não-dissolvido (chamado de *dregs*), assim como carbono e impurezas inorgânicas. Os *dregs* são então lavados para remoção de qualquer composto de sódio e depois são descartados. O licor verde clarificado e a cal proveniente do forno de cal, são alimentadas ao *slaker*, onde a cal e a água

reagem para formar hidróxido de cálcio. Os grits (partículas de cal que não reagiram e matéria insolúvel) são removidos através de um clarificador contido no *slaker*. O licor branco é então formado por uma reação de caustificação entre o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio.

O licor branco é enviado a um clarificador para remoção de carbonato de cálcio formado, hidróxido de cálcio não reagido e qualquer outro material inerte, antes de retornar ao digestor. O carbonato de cálcio proveniente da clarificação do licor branco é lavado para remover álcalis e enviado ao forno de cal, onde o carbonato é convertido a cal para uso na reação do *slaker*. O filtrado da lavagem do carbonato e dos *dregs* é conhecido como licor fraco de lavagem e é usado para dissolver o *smelt* que deixa a caldeira.

A Figura 10 mostra as correntes aquosas em um sistema de produção de polpa kraft e que são identificadas por setas vermelhas.

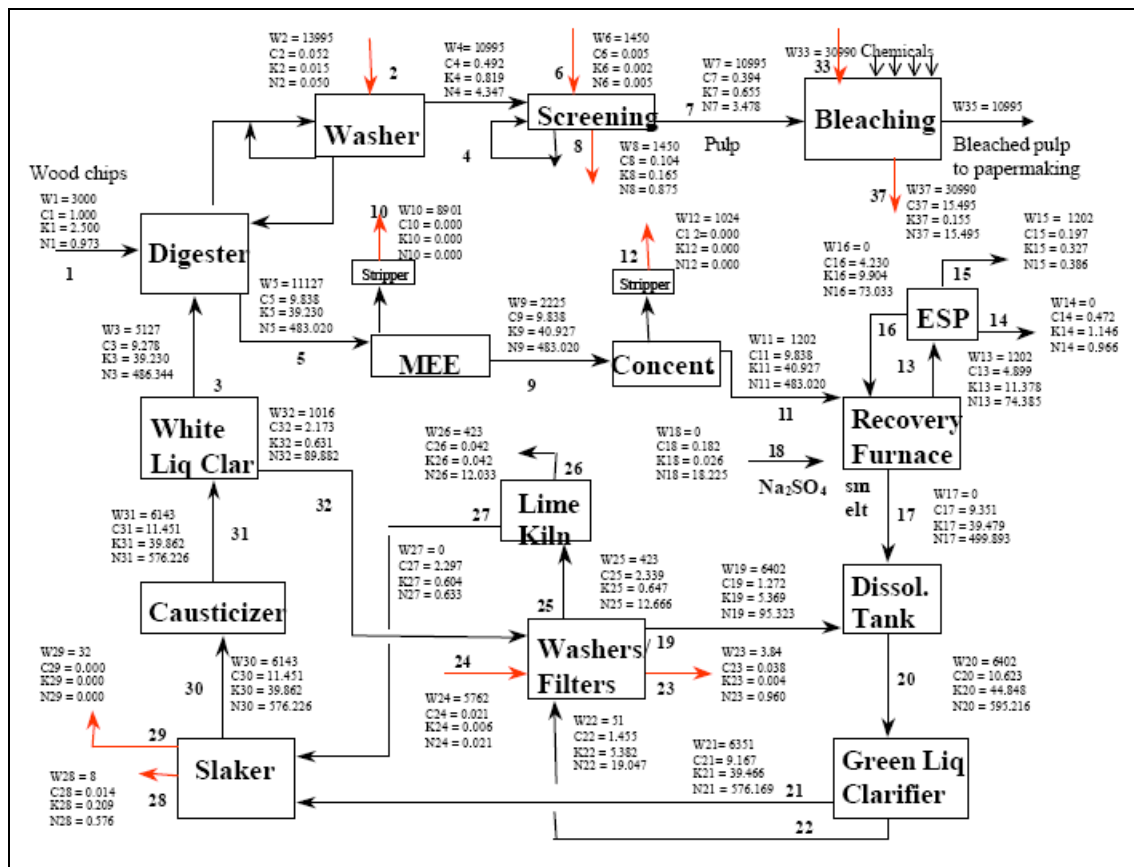


Figura 10. Correntes aquosas da produção de polpa Kraft

Fonte: Lovelady et al. (2005).

3.5.7 Etapas de produção de papel (Piotto, 2003)

A maior parte da composição do papel é constituída de celulose, que é a matéria-prima mais importante no processo. Além desta, também são utilizadas inúmeras matérias-primas não fibrosas, dependendo do tipo e da utilização do papel. De acordo com a sua finalidade, os papéis podem ser classificados em: impressão, escrever, embalagem, fins sanitários, cartões e cartolinas, e especiais.

As principais matérias-primas não fibrosas são: cargas, agentes de colagem, amido, corantes e pigmentos.

Dentre as cargas mais usadas destacam-se o caulim, o dióxido de titânio, o carbonato de cálcio, o talco, etc. O processo de adicionar matéria mineral ao papel (massa), antes da formação da folha, é extremamente antigo, tendo sido praticado desde os primórdios da fabricação do papel.

Os agentes de colagem são adicionados ao papel para impedir a penetração de líquidos, especialmente a água. Existem dois tipos de colagem feitos na massa: ácida, que emprega a cola de resina, e a alcalina, que emprega um composto químico denominado alquilceteno.

O amido de milho é utilizado para melhorar a resistência interna do papel, que é anteriormente conferida pelo tipo de fibra e tratamento mecânico dado a ela. Além da resistência interna, a adição do amido na massa (celulose) proporciona melhor lisura, maior rigidez, maior resistência à penetração de líquidos e evita a formação de pó. Os amidos também são empregados para proporcionarem maior resistência superficial, em um processo mais conhecido por colagem superficial. Eles são aplicados na prensa de colagem (*size press*, localizada no meio da secagem da máquina de papel), quando a folha já se encontra formada e praticamente seca. A colagem superficial, entre outras coisas, dificulta a penetração de líquidos, aumenta as características mecânicas, a opacidade e a facilidade de impressão. É muito importante para os papéis de impressão *offset*.

Os corantes são usados na fabricação de papéis coloridos para o tingimento das fibras. Para a fabricação de papéis brancos são usados branqueadores óticos, que são agentes de branqueamento que absorvem a luz

na faixa ultravioleta e a emitem no espectro visível, fazendo o papel parecer mais branco. No tingimento também são utilizados corantes de matização ou anilagem, que têm como função dar uma determinada tonalidade requerida pela especificação, eliminando o amarelecimento indesejável das matérias-primas na fabricação de papéis brancos.

Os pigmentos são cargas coloridas para dar cor ao papel, trata-se de óxidos metálicos e produtos orgânicos sintéticos.

Além dos compostos já mencionados, dependendo do tipo de papel podem ser utilizados inúmeros outros aditivos, como dispersantes, bactericidas, anti-espumantes e resinas.

A produção de papel envolve duas etapas principais: a preparação da massa e a máquina de papel, onde a folha é formada. A representação esquemática da produção de papel pode ser visualizada na Figura 11.

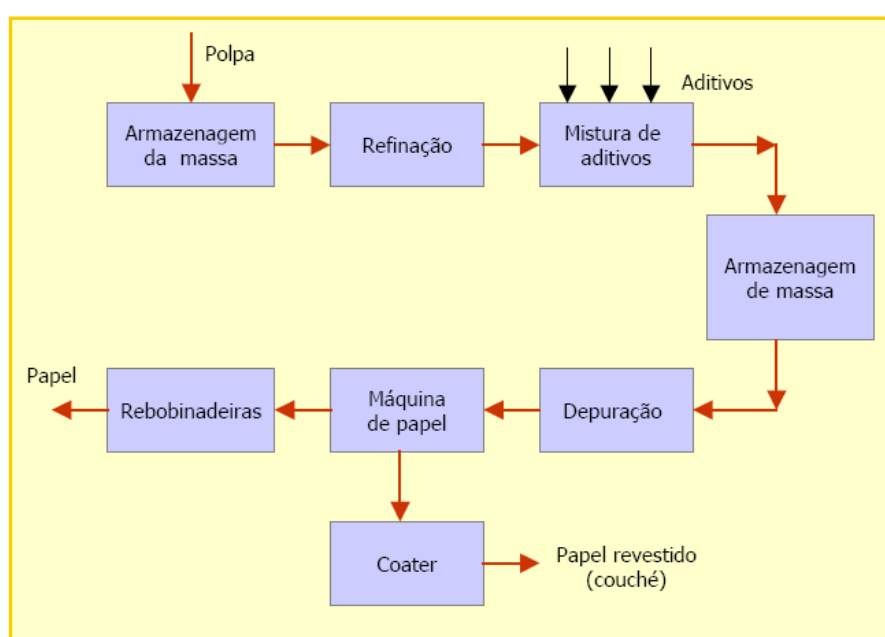


Figura 11. Representação esquemática da produção de papel
Fonte: Piotto (2003)

3.5.4.1 Preparação da massa

Segundo Piotto (2003), a preparação da massa envolve quatro etapas: desagregação da celulose, refinação, preparação da receita e depuração.

➤ *Desagregação da celulose*

A celulose em folhas ou em tabletes é desagregada em um equipamento chamado desagregador. Quando a fábrica de celulose é integrada com a de papel, a celulose já vem em suspensão e é armazenada em tanques de distribuição de massa. O desagregador, ou “*hydrapulper*” nada mais é do que um liquidificador doméstico de proporções gigantescas, com capacidade para 500 a 20.000 litros, ou mais.

➤ *Refinação*

Posteriormente ao processo de desagregação, a pasta de celulose precisa ser refinada. A refinação consiste em submeter as fibras de celulose a uma reação de corte, esmagamento ou fibrilação. A fibrilação aumenta a superfície da fibra em contato com o meio, que é a água. Sendo a celulose um material higroscópico, ela retém água em sua superfície, por isso, quanto maior o grau de refinação, mais água pode ser retida. O grau de refinação (maior ou menor) varia em função das características do papel que se pretende fabricar.

➤ *Preparação da Receita*

Depois de refinada, a pasta celulósica entra em um tanque de mistura ou tanque de preparo de receita. Nesse tanque, a celulose é misturada com os demais componentes (cargas, produtos químicos e aditivos), que fazem parte da receita do papel. Essa fase do processo pode ser contínua ou em batelada.

➤ *Depuração*

É o nome que se dá à operação de limpeza da mistura de celulose com os demais componentes da receita. Destina-se a retirar corpos estranhos, sujeiras, bolos de massa ou fibras enroladas que são indesejáveis para a aparência e finalidade da folha de papel. Os equipamentos de depuração são indispensáveis para a produção de papel de boa qualidade. Após passar pelo sistema de depuração, a suspensão de fibras com cargas, produtos químicos etc., alcança a máquina de papel propriamente dita.

3.5.4.2 Máquina de papel

A máquina de papel, para melhor entendimento, pode ser dividida em cinco partes de acordo com Piotto (2003): caixa de entrada, mesa plana, prensas, secador, calandra e enroladeira.

- *Caixa de Entrada*

Trata-se de um compartimento que tem a função de distribuir a suspensão de fibras sobre a tela formadora o mais uniformemente possível. No interior da caixa de entrada existe um ou mais cilindros rotativos perfurados, que têm a função de uniformizar a suspensão, evitando a aglomeração de fibras em flocos, que prejudicam a uniformidade da folha de papel ou sua aparência e, conseqüentemente, a sua má formação.

- *Mesa Plana*

É onde se dá a formação da folha. É constituída de uma mesa propriamente dita com suporte e colunas de aço, sobre o qual corre a tela formadora, apoiada sobre os elementos desaguadores, rolo de cabeceira, rolo de sucção e rolos guias. Esta suspensão tem uma concentração que varia entre 4 a 15 g/L (gramas de sólido por litro de suspensão), dependendo da máquina, do tipo de papel, da velocidade etc. A tela formadora é feita de plástico ou metal (bronze fosforoso ou aço inoxidável) e tem a malha bastante fechada (80 *mesh* para papéis grossos e 100 *mesh* para papéis finos). Ao cáirem sobre a tela, as fibras ficam retidas na superfície e a água passa através da mesma, escoando em calhas apropriadas. Esta água, rica em partículas de fibras e cargas, é recirculada para diluir a massa que alimenta a máquina. Além do movimento longitudinal, a tela tem um outro movimento transversal realizado por um *shaker*. A conjugação certa da freqüência do sacudimento com a amplitude é um dos pontos-chave para uma boa formação do papel.

- *Prensas*

A folha de papel, ao sair da mesa plana já está formada, porém 80 a 85 % da sua constituição é água. A finalidade das prensas é retirar parte dessa água.

A prensa é formada por 2 rolos cilíndricos, sendo o inferior de borracha ou ebonite e o superior de material mais duro como granito. As máquinas de papel têm duas ou três prensas, que trabalham com feltro especial, agulhado, que serve para apoio e condução da folha. No ponto de encontro entre os dois rolos é feita a prensagem do papel e feltro. A água contida no papel é transferida para feltro. Ao sair das prensas para a fase seguinte do processo (secagem), a folha de papel ainda contém 50 a 65 % de água.

- *Secagem*

A secagem é o setor da máquina de papel onde se faz a secagem final da folha e realiza-se a cura das resinas adicionadas. A secagem é composta de inúmeros cilindros secadores. O número de secadores depende do tipo e do tamanho da máquina. Os secadores são cilindros de aço com superfície polida e trabalham com pressão de vapor. Para condução da folha, entre os cilindros secadores, usam-se feltros ou telas secadoras. A água evaporada do papel é extraída por coifas especiais. A umidade da folha, ao deixar a seção de secagem, varia de 3 a 8 %. Algumas máquinas de papel dispõem, ainda nessa fase, de cilindro monolustro e/ou prensa de colagem.

- *Calandra e Enroladeira*

A calandra é usada para o acerto da espessura e aspereza do papel, ainda na máquina de papel, enquanto que na enroladeira a folha contínua de papel vai sendo bobinada até um determinado diâmetro, daí partindo para os vários processos de beneficiamento.

3.6 Desempenho do setor de celulose e papel

O setor de celulose e papel no Brasil é muito fragmentado, apesar do país ser um dos maiores fabricantes de celulose e papel do mundo. De acordo com o relatório de 2007 da BRACELPA (Associação Brasileira de Celulose e Papel), o setor é composto por 220 empresas localizadas em 450 municípios, em 17 Estados, sendo que 35 empresas são exportadoras habituais.

Em 2006, a produção brasileira de celulose alcançou 11,2 milhões de toneladas e a de papel, 8,7 milhões de toneladas, registrando um crescimento sobre 2005 de 8% e 1,5%, respectivamente (BRACELPA, 2007). Isto coloca o Brasil na sexta posição mundial entre os maiores produtores de celulose e na décima segunda posição entre os maiores produtores de papel, como pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2. Maiores produtores mundiais de celulose e papel

CELULOSE		PAPEL	
País	mil toneladas	País	mil toneladas
1. EUA	53.215	1. EUA	84.073
2. Canadá	23.667	2. China	65.000
3. China	18.160	3. Japão	31.106
4. Finlândia	13.066	4. Alemanha	22.655
5. Suécia	12.240	5. Canadá	18.170
6. Brasil	11.180	6. Finlândia	14.151
7. Japão	10.884	7. Suécia	12.066
8. Rússia	7.370	8. Coreia do Sul	10.703
9. Indonésia	5.672	9. Itália	10.009
10. Índia	3.250	10. França	10.006
		11. Indonésia	8.862
		12. Brasil	8.725

Fonte: BRACELPA (2007).

Na produção de celulose de fibra curta de mercado, utilizada, por exemplo, para fazer papel de imprimir e escrever e para papéis sanitários, o Brasil ocupa a liderança mundial (Figura 12), seguido dos Estados Unidos e Canadá.

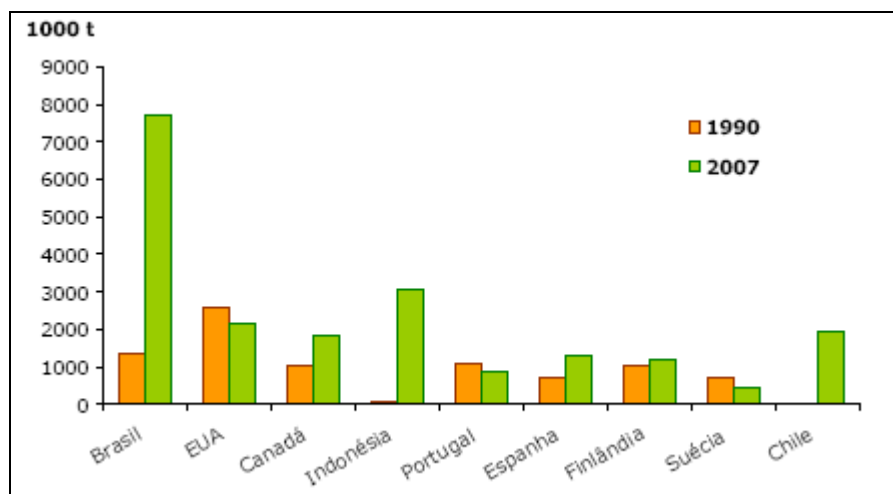


Figura 12. Maiores produtores mundiais de celulose fibra curta branqueada
Fonte: BRACELPA (2007).

Segundo o mesmo relatório, no Brasil, o setor vem registrando níveis de produtividade altos com uma área plantada de 1,7 milhão/ha, sendo 75% com eucaliptos, 24% de pinus e 1% de outras espécies.

Segundo previsões da BRACELPA, as exportações do setor em 2007 devem atingir U\$ 4,7 bilhões, um aumento de 17,5% sobre os U\$ 4 bilhões registrados em 2006 e de 38,5% sobre os U\$ 3,4 bilhões de 2005. A Tabela 3 expõe estes dados com maior precisão. Destaca-se que, o valor das exportações previsto para 2007 já deverá alcançar o estabelecido pelo programa de investimento do setor para 2012. Este programa foi planejado para o período de 2003 a 2012, com o objetivo de ampliar a capacidade produtiva e a competitividade da indústria brasileira de celulose e papel, com crescimento das exportações e criação de novas oportunidades de trabalho. No período entre 2003 e 2006, foram realizados investimentos da ordem de U\$ 3,5 bilhões. Para 2007, o setor deverá concluir mais U\$ 3 bilhões de investimentos, enquanto que para o período 2008 a 2012, o valor anunciado é de U\$ 7,9 bilhões.

Tabela 3. Balança comercial do setor de celulose e papel.

BALANÇA COMERCIAL DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL					
US\$ Milhões FOB					
	2005	2006	VAR. %	2007 Previsão	VAR. %
EXPORTAÇÃO (*)	3.405	4.005	17,6	4.650	16,1
- Celulose	2.034	2.484	22,1	3.000	20,8
- Papel	1.371	1.521	10,9	1.650	8,5
IMPORTAÇÃO (*)	864	1.125	30,2	1.350	20
- Celulose	210	213	1,4	230	8,0
- Papel	654	912	39,4	1.120	22,8
SALDO	2.541	2.880	13,3	3.300	14,6
- Celulose	1.824	2.271	24,5	2.770	22,0
- Papel	717	609	(15,1)	530	(13,0)

(*) Dados Secex/MDIC.

Como pode ser observado na Tabela 3, o superávit (saldo) da balança comercial do setor em 2006 foi de US\$ 2,9 bilhões, representando aumento de 13,3% sobre 2005. Para 2007, está previsto um superávit de US\$ 3,3 bilhões, o que representará um crescimento de 14,6%.

Os principais mercados para exportação da celulose brasileira em 2006 foram: Europa (49%), Ásia (30%) e América do Norte (19%). No segmento de papel, os principais mercados foram: América Latina (54%), Europa (17%), América do Norte (16%), Ásia (8%) e África (5%), apresentados na Figura 13.

Em relação ao consumo per capita, o Brasil não está em uma boa posição, pois apresenta um dos menores do mundo. Para ser ter uma idéia, a Finlândia, que ocupou a primeira posição em 2006, apresenta um consumo per capita de 329,9 kg/hab.ano, enquanto o Brasil, apresenta 41,2 kg/hab.ano (BRACELPA, 2007).

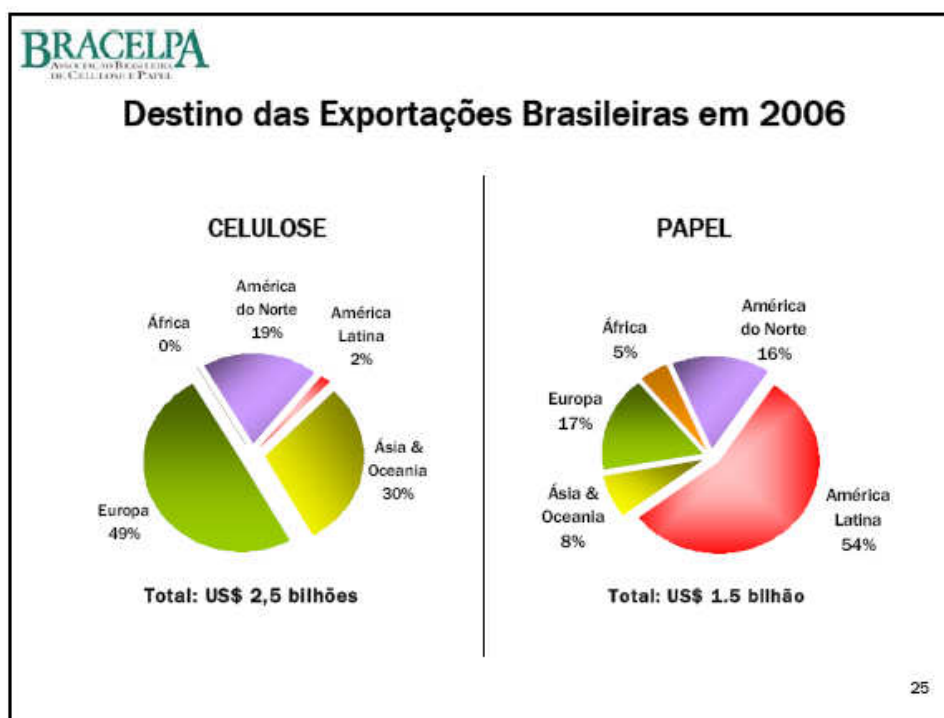


Figura 13. Principais mercados de exportação do Brasil
Fonte: BRACELPA (2007)

Na área florestal toda a celulose é produzida a partir de reflorestamentos, o que propicia um menor impacto ao meio ambiente. O Brasil é um país cuja taxa de reciclagem de papel é alta. O consumo de papéis recicláveis no Brasil, em 2006, foi de 3,5 milhões de toneladas e a taxa de recuperação de papéis recicláveis equivale a 45,4% do consumo aparente de papel, colocando o Brasil na décima posição mundial, segundo o relatório da BRACELPA de 2007.

As empresas brasileiras produtoras de celulose, quando comparadas com as de outros países, possuem uma vantagem competitiva devida ao rápido crescimento de suas florestas. No entanto, a indústria brasileira enfrenta um crescente quadro de competição, em que as empresas de outros países desenvolvidos se beneficiam de vantagens, resultantes da facilidade de acesso a capitais, dos baixos custos de investimento e, conseqüentemente, do mais rápido retorno. Além disso, a alta carga tributária que incide sobre as empresas acaba aumentando os custos de produção e reduzindo a competitividade. De acordo com Boris Tabacof, presidente da BRACELPA, para defender e

melhorar sua posição competitiva, o Brasil necessita investir, mas para que isso aconteça, é indispensável que a indústria nacional consiga isonomia em relação a seus concorrentes internacionais (BRACELPA, Celulose e Papel, 1999).

As plantações de pínus e eucalipto para fins industriais só ocupam áreas anteriormente degradadas pela agricultura e pecuária intensiva e são manejadas dentro das mais avançadas técnicas silviculturais. A base florestal é de 1,7 milhões de hectares com plantio de pínus e eucalipto. As empresas do setor recuperam e preservam 2,8 milhões de hectares de recursos florestais, que abrangem a totalidade das áreas de preservação permanente e de reserva legal, excedendo o disposto pela legislação ambiental brasileira. (BRACELPA, 2007)

Em relação às empresas produtoras de papel e celulose no Brasil, a informação consistente mais recente que existe a respeito está baseada no setorial publicado pelo BNDES no ano de 1995. No final de 95, o número total de empresas era de 235, com a produção de papel concentrada (65%) em grupo reduzido (26 empresas). Os principais produtores de papel no Brasil podem ser visualizados na Figura 14. Segundo o setorial do BNDES de 1995, toda produção de celulose brasileira está ancorada em apenas 5 grandes empresas, conforme mostra a Figura 15.

Todas as maiores empresas são verticalizadas desde a base florestal, apresentando-se com bom grau de modernidade industrial, sendo os grupos produtores nacionais altamente especializados em determinada fibra, com exceção apenas do Grupo Klabin, que atua em todos os principais segmentos de papel e em celulose de mercado, a exemplo do que ocorre com os grandes grupos mundiais (BNDES - Setorial, 1995).

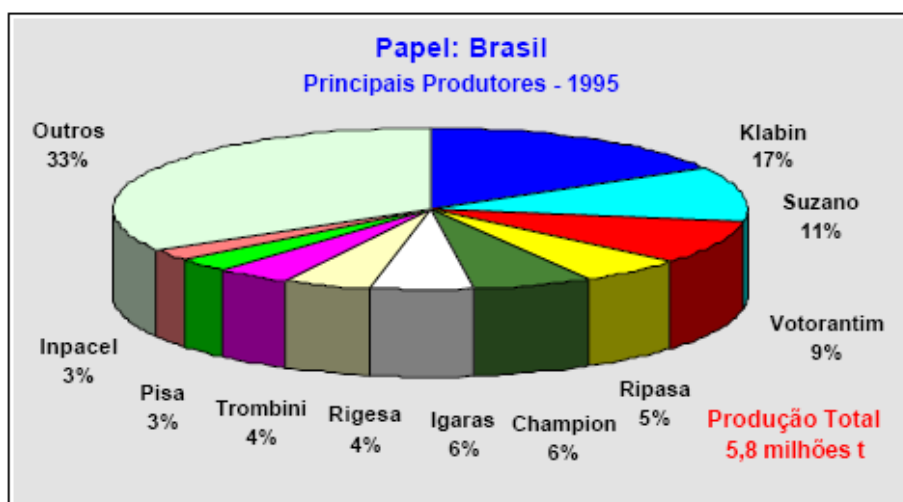


Figura14. Principais produtores brasileiros de papel
Fonte: BNDES – Setorial (1995).

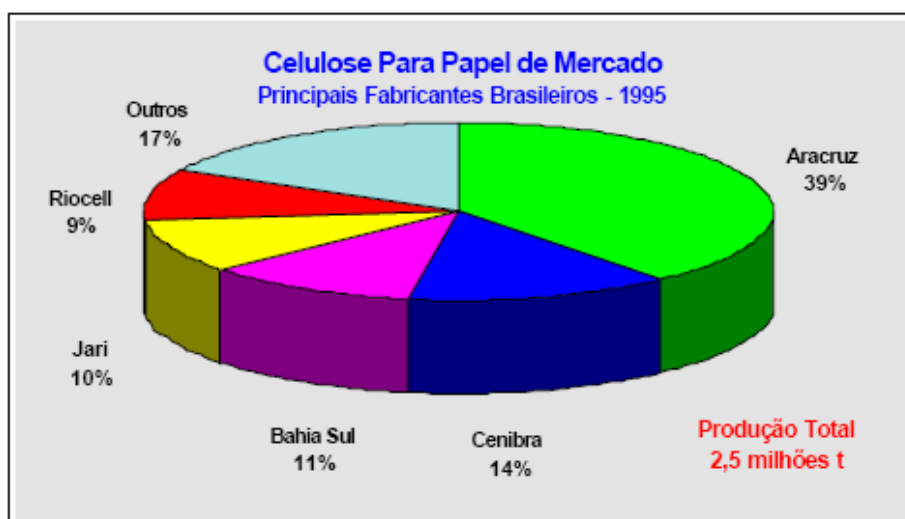


Figura 15. Principais produtores brasileiros de celulose
Fonte: BNDES – Setorial (1995).

Ao analisarmos a produção de papel e celulose no mundo, que é de acirrada competição por investimentos, pode-se observar que o Brasil, por sua localização geográfica, dimensão territorial e capacitação técnica e mercadológica, é muito atrativo. Em nosso país, onde temos sol o ano inteiro, água abundante em relação a outros países e tempo de corte da árvore muito menor que dos outros competidores, não haveria razão para não sermos os principais produtores de papel e celulose do mundo. Uma explicação plausível é a falta de maiores investimentos do governo e empresas, talvez pela falta de segurança econômica e a política do país.

3.7. Estudos de Casos

O procedimento do Diagrama de Fontes de Água (DFA) foi aplicado em três casos que envolvem processos de produção de polpa celulósica e papel.

Primeiramente, um exemplo apresentado por Yang *et al.* (2000), relacionado a uma planta de produção de papel, foi solucionado usando o procedimento DFA, considerando apenas reuso máximo de água. Este caso considera dois contaminantes: químicos dissolvidos (dissolved chemicals - DC), e sólidos suspensos totais (total suspended solids - TSS).

O segundo caso, extraído de Parthasarathy e Krishnagopalan (2001), trata de uma indústria típica de celulose e o terceiro caso envolve uma indústria de polpa celulósica localizada no Brasil. Para estes casos (2º e 3º) foi considerado máximo reuso de água e regeneração e reuso de água. Apenas um contaminante foi considerado: cloreto.

Propostas para reduzir o consumo de água e a geração de efluentes aquosos foram desenvolvidas através da aplicação do DFA e vários cenários foram gerados.

3.7.1 Caso 1: Planta de produção de papel (Yang *et al.*, 2000)

Este processo foi descrito em Yang *et al.* (2000). É considerada a minimização do consumo de água no processo de fabricação de papel utilizando programação matemática, como já colocado na revisão bibliográfica desta dissertação. O problema considera dois contaminantes: sólidos suspensos totais (TSS) e químicos dissolvidos (DC). O processo original consome 289,5 t/h de água fresca.

A Tabela 4 mostra a concentração máxima permitida de contaminantes nas diversas operações do processo e a respectiva quantidade de massa de cada contaminante transferida (Δm) em cada operação. Utilizando estes dados e a Eq.(A1.1), a vazão mássica limite (F_{lim}) em cada operação é calculada.

Tabela 4.

Dados operacionais limites para o processo de produção de papel

Operação	Contaminantes	$C_{e,máx}$ (ppm)	$C_{s,máx}$ (ppm)	Δm (g/h)	F_{lim} (t/h)
1 – Caixa de entrada	TSS	0	200	7000	35
	DC	0	200	7000	
2 – Rolo alimentador	TSS	100	500	22400	56
	DC	100	600	28000	
3 – 1º. Feltro	TSS	200	650	62550	139
	DC	220	500	38920	
4 – 2º. Feltro	TSS	0	200	2000	10
	DC	50	300	2500	
5 – Tela formadora	TSS	50	300	8750	35
	DC	50	350	10500	
6 – Água de resfriamento	TSS	50	200	1050	7
	DC	50	250	1400	
7 – Bombas à vácuo	TSS	50	300	13200	52,8
	DC	50	200	7920*	

Fonte: Yang *et al.* (2000), com ajuste em *

Observando a concentração máxima de entrada dos dois contaminantes e comparando com a concentração máxima na saída da operação 1 (operação que usa fonte externa de água) na Tabela 4, pode ser concluído que DC é o contaminante de referência. De acordo com as regras heurísticas do procedimento DFA para múltiplos contaminantes, o contaminante de referência é aquele em que a concentração de saída na operação que usa fonte externa de água é menor do que a concentração de entrada em outras operações (Mirre, 2007).

A fim de garantir a transferência de massa dos contaminantes em cada operação e aplicar o procedimento DFA como em Gomes *et al.* (2007), deve-se verificar a necessidade de deslocamento das concentrações correspondentes de entrada e/ou saída de DC em relação àquelas do contaminante TSS, de maneira a satisfazer os limites de concentração e permitir o reúso de água da operação 1 para as outras, como apresentado na Tabela 5 (Ver Anexo 1).

Tabela 5.

Concentrações de entrada de SST em relação ao contaminante de referência DC.

	0 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	220 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	500 ppm	600 ppm
Op 1 (TSS)	0			200						
Op 2 (TSS)			100							500
Op 3 (TSS)					200				650	
Op 4 (TSS)		0					200			
Op 5 (TSS)		50						300		
Op 6 (TSS)		50				200				
Op 7 (TSS)		50		300						

A Tabela 5 mostra que a concentração de entrada do contaminante TSS na operação 4, necessita ser 0 ppm assim como na operação 3 precisa ser 200 ppm. Por esta razão, novos deslocamentos foram necessários. A Tabela 6 mostra os dados após este novo deslocamento.

Os contaminantes são transferidos de acordo com a lei de transferência de massa nas operações. No presente trabalho é considerado que a razão entre as taxas de transferência é constante, de acordo com a relação:

$$\frac{\Delta C_{TSS,k}}{\Delta C_{DC,k}} = cte$$

onde o subscrito k representa a operação.

Na Tabela 7 estão presentes os dados deslocados do problema original, considerando DC como o contaminante de referência. Note que a quantidade de massa transferida dos dois contaminantes em todas as operações são iguais às correspondentes no problema original (Tabela 4).

Tabela 6.

Concentrações de entrada de TSS deslocadas em relação à DC.

DC	0 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	220 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	480 ppm	500 ppm	600 ppm
Op 1 (TSS)	0			200							
Op 2 (TSS)			100								500
Op 3 (TSS)				200					650		
Op 4 (TSS)	0					200					
Op 5 (TSS)		50						300			
Op 6 (TSS)		50				200					
Op 7 (TSS)		50		300							

Tabela 7.
Dados operacionais limites para o processo de produção de papel deslocados em relação à DC.

Operação	Contaminante	$C_{e,máx}$ (ppm)	$C_{s,máx}$ (ppm)	Δm (kg/h)	F_{im} (t/h)
1 – Caixa de entrada	TSS	0	200	7000	35
	DC	0	200	7000	
2 – Rolo alimentador	TSS	100	500	22400	56
	DC	100	600	28000	
3 – 1º. Feltro	TSS	200	650	62550	139
	DC	200	480	38920	
4 – 2º. Feltro	TSS	0	200	2000	10
	DC	0	250	2500	
5 – Tela formadora	TSS	50	300	8750	35
	DC	50	350	10500	
6 – Água de resfriamento	TSS	50	200	1050	7
	DC	50	250	1400	
7 – Bombas à vácuo	TSS	50	300	13200	52,8
	DC	50	200	7920	

Utilizando os dados de DC da Tabela 7, o DFA é então construído, como pode ser visto na Figura 16, considerando o máximo reúso de água. Neste diagrama pode-se observar a meta de consumo mínimo de água fresca e a concentração do *pinch*, que é a concentração do limite entre intervalos no qual o consumo de água diminui.

No DFA, as concentrações de entrada e saída de DC são as concentrações limites, a quantidade de massa transferida ($\Delta m_{k,i}$) em cada operação (k) em cada intervalo de concentração (i) é indicada entre parêntesis. De acordo com a quantidade de massa a ser transferida em cada operação em cada intervalo, todas as vazões, em cada intervalo, são recalculadas seguindo as regras heurísticas do Anexo 1. As novas vazões são calculadas e indicadas em cima das linhas, como mostrado na Figura 16. As vazões são calculadas usando as Eqs. (A1.4) e (A1.5), de acordo com a fonte de água disponível em cada intervalo. A Figura 16 apresenta o DFA resultante, baseado no contaminante DC.

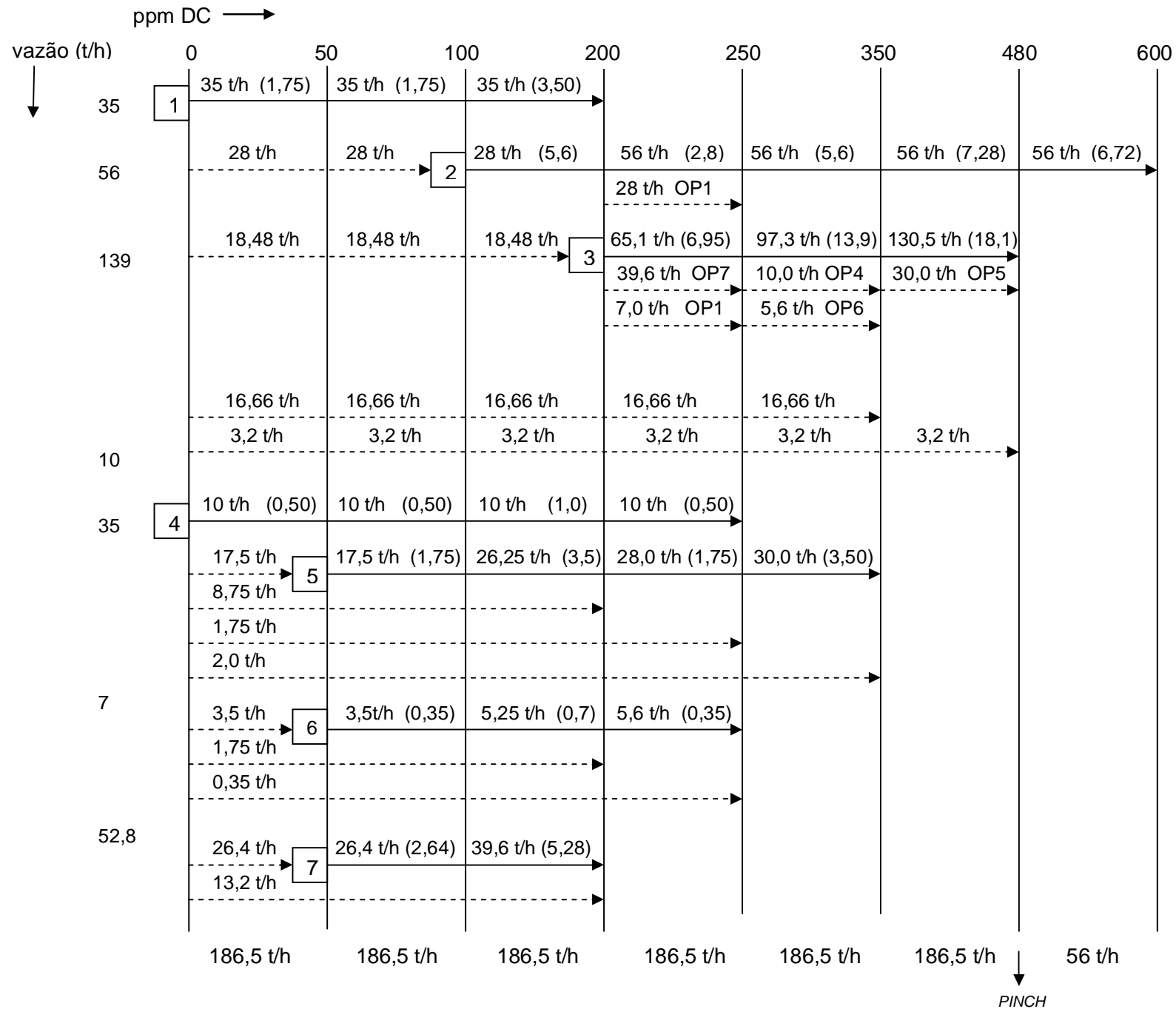


Figura 16. DFA para máximo reúso, baseado no contaminante DC – Caso 1

Na Figura 16 o reúso entre as operações é indicado, com as respectivas vazões e concentrações. Note que quando houve mais de uma possibilidade de reúso, optou-se pela operação com maior demanda de vazão, como pode ser visto na operação 3, com o reúso das operações 1 e 7. Operações com mais de uma fonte de água têm um ponto de mistura antes de sua alimentação, sendo então necessário recalcular a concentração de entrada quando se constrói a rede de transferência de massa. Se um efluente é reusado em mais de uma operação, divisores são usados para separar a vazão. O consumo de água externa é de 186,5 t/h, calculado pela Eq. (A1.7). A concentração *pinch* é igual a 480 ppm.

A respectiva rede de transferência de massa do DFA da Figura 16 está disposta na Figura 17. Nesta rede, as concentrações do outro contaminante estão representadas. Observe que as unidades das concentrações dos contaminantes DC e TSS estão em ppm. Elas são calculadas baseadas nas concentrações de entrada e nas vazões determinadas com base no contaminante de referência, mantendo inalterada a transferência de massa em cada operação. Note que estes resultados levam a uma violação das concentrações máximas de TSS (valores maiores do que os apresentados na Tabela 4) nas operações 3 e 7. Para corrigir esta situação, adição de água fresca é utilizada nestas operações, usando a inspeção como guia.

A Figura 18 mostra a rede de transferência de massa com as concentrações de TSS e DC ajustadas de forma a satisfazer os limites impostos pelo processo. Ela representa a rede final proposta pelo procedimento do DFA.

O consumo de água fresca foi reduzido de 289,5 t/h para 190,9 t/h, o que representa uma economia de 34%. O DFA alcançou um melhor resultado em relação ao consumo de água externa comparado ao procedimento descrito em Yang *et al.* (2000), que foi de 192,7 t/h.

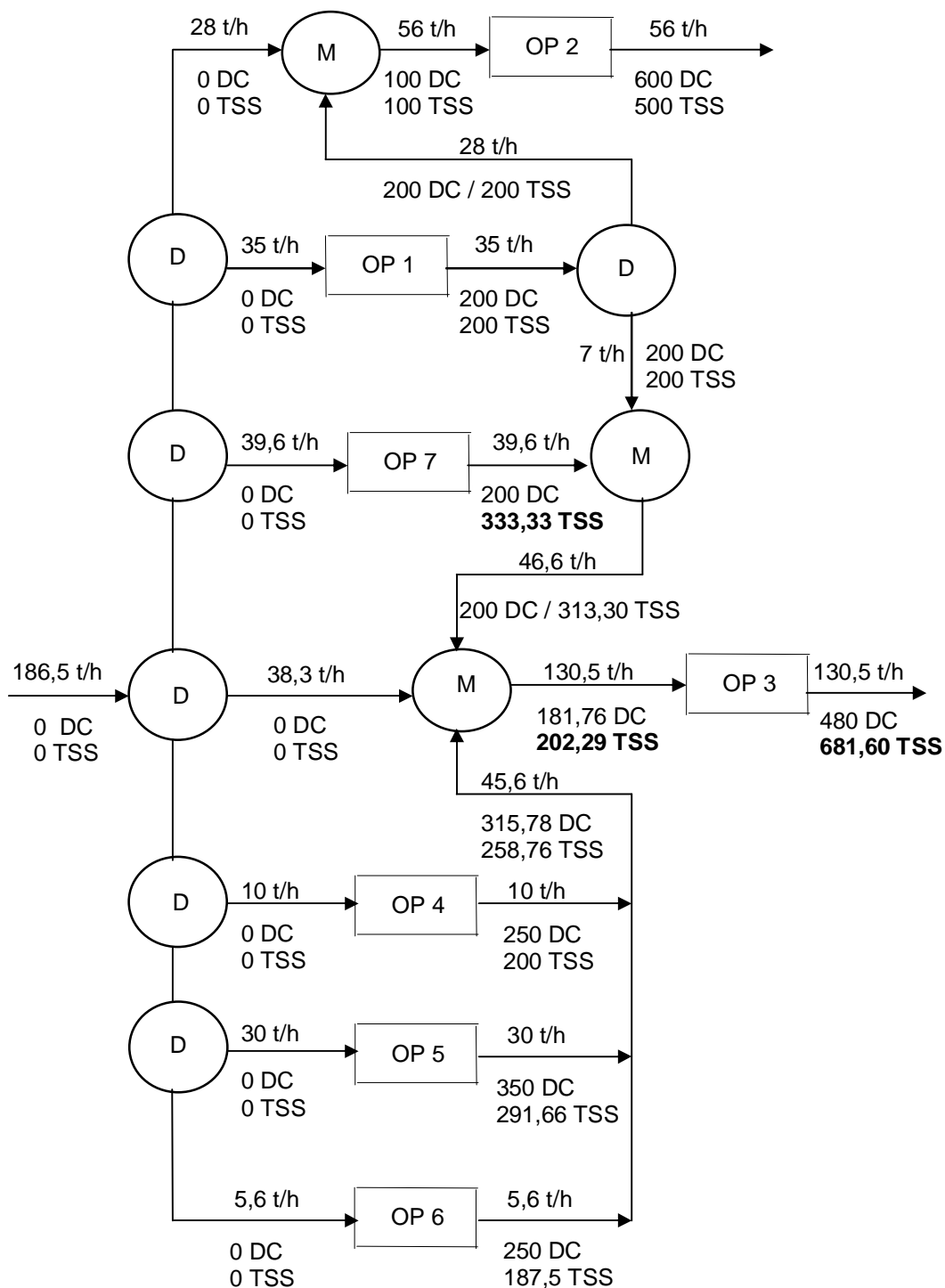


Figura 17. Rede de transferência de massa com máximo reúso, baseada no contaminante de referência DC – Caso 1 – Violação em negrito.

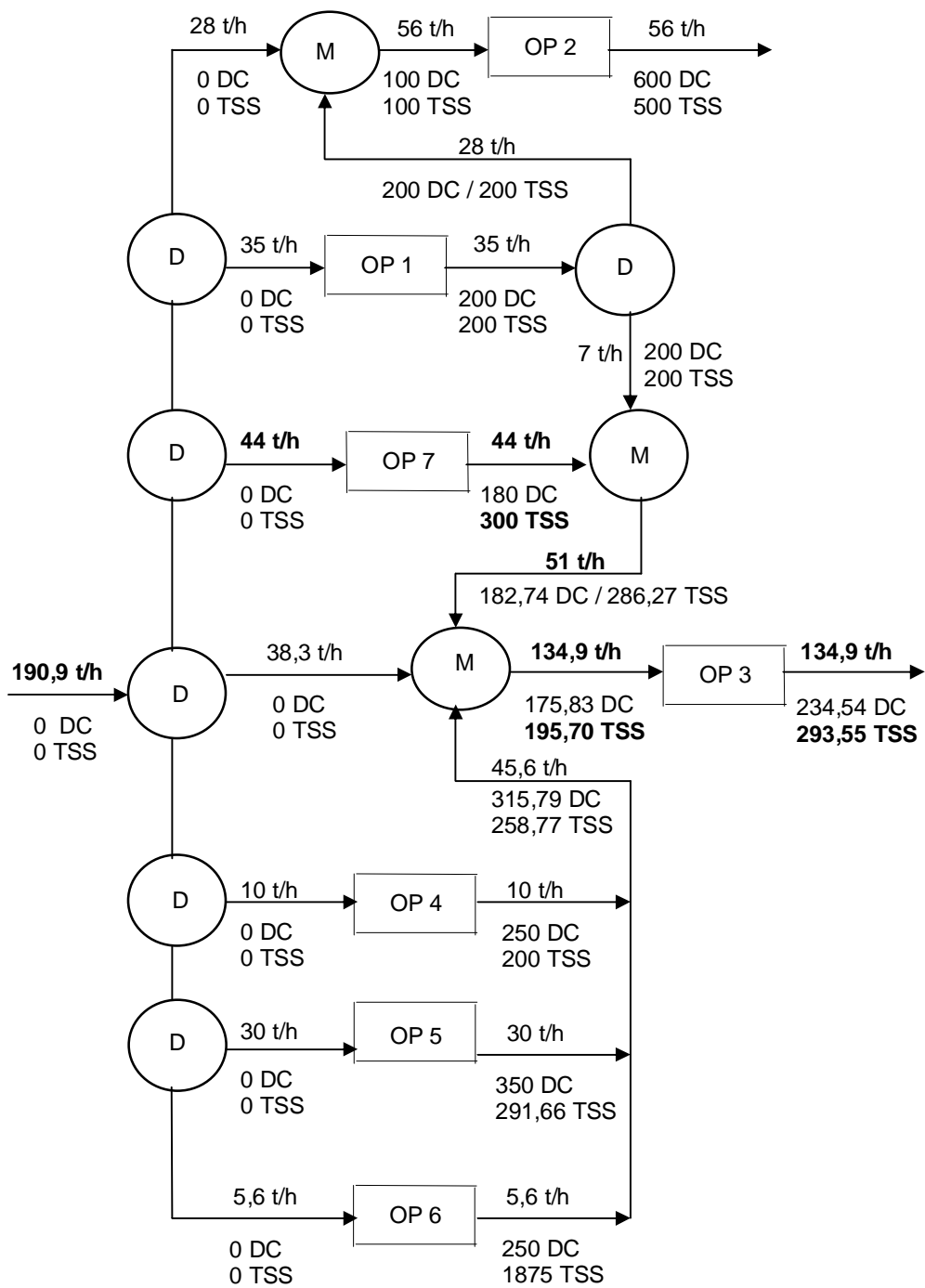


Figura 18. Rede Final de transferência de massa com máximo reúso – Caso 1.

3.7.2 Caso 2: Uma indústria típica de celulose (Partasarathy e Krishnagopalan, 2001)

O caso 2 foi extraído do trabalho de Partasarathy e Krishnagopalan (2001), onde foi analisada a integração mássica através de método gráfico (diagrama fonte-sumidouro e diagrama “path”) e programação matemática não-linear, na minimização do consumo de água externa no processo de branqueamento de polpa Kraft.

Este estudo envolve a minimização do consumo de água através do reúso máximo e alternativamente através de regeneração e reúso em uma indústria de polpa celulósica. Um único contaminante é considerado: cloreto. A Figura 19 apresenta as principais operações consumidoras de água no processo de produção da polpa de celulose.

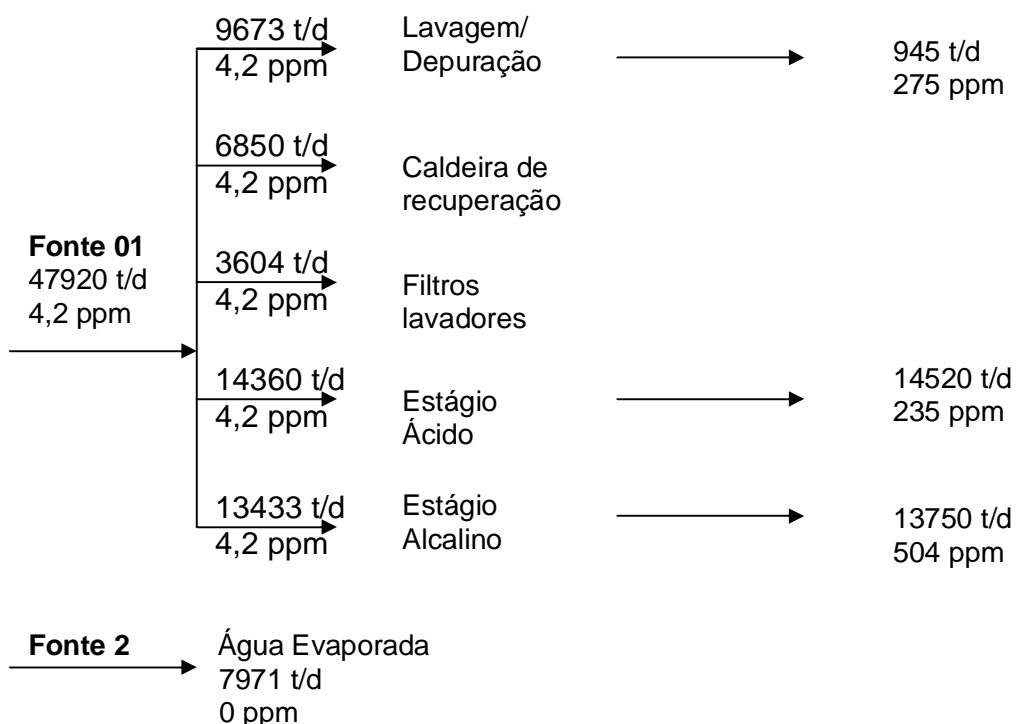


Figura 19. Consumo inicial de água no processo de produção de polpa celulósica (Parthasarathy e Krishnagopalan, 2001)

A Tabela 8 apresenta os dados operacionais em relação aos citados na Figura 19. Para a aplicação do DFA, operações que apresentam ganho ou perda de água são divididas em duas partes. A primeira é aquela com vazão constante e a segunda representa o ganho ou a perda de água. Por exemplo, a operação 1.2 representa perda de água, e as operações 4.2 e 5.2 o ganho de água, de acordo com a Figura 19. Neste processo, operações com vazão constante não estão presentes. A Tabela 8 também mostra os resultados da quantidade de massa transferida ($\Delta m_{k,i}$) em cada operação, conforme a Eq. (A1.1).

Tabela 8.
Dados operacionais para o caso 2 com a massa transferida correspondente ($\Delta m_{k,i}$).

Operação	f (t/d)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	$\Delta m_{k,i}$ (kg/d)
1.1 – Lavagem/Depuração	945,0	4,2	275	255,91
1.2 – Lavagem/Depuração	8728,5	4,2	---	36,66
2 – Caldeira de recuperação	6850,0	4,2	---	28,77
3 – Filtros lavadores	3603,9	4,2	---	15,14
4.1 – Estágio Ácido	14360,0	4,2	235	3314,29
4.2 – Estágio Ácido	160,0	4,2	---	0,67
5.1 – Estágio Alcalino	13433,0	4,2	504	6713,81
5.2 – Estágio Alcalino	317,0	4,2	---	1,33

Na Tabela 9 todas as concentrações máximas de entrada e saída dos contaminantes estão presentes, e estas são diretamente relacionadas aos limites de corrosão, de conexão, de escala, formação de depósitos e acumulação de inertes no ciclo de cal, de acordo com Parthasarathy e Krishnagopalan (2001). A partir destas concentrações, usando a Eq.(A1.1) e também considerando que a quantidade de massa transferida é mantida em cada operação, as vazões limite ($f_{lim, min}$) de cada operação são recalculadas.

Tabela 9.
Dados limites do processo de produção da polpa – Caso 2.

Operação	$f_{lim,min}$ (t/d)	$C_{in,máx}$ (ppm)	$C_{out,máx}$ (ppm)	$\Delta m_{k,i}$ (kg/d)
1.1 – Lavagem/Depuração	1550,95	110,0	275,00	255,91
1.2 – Lavagem/Depuração	333,27	110	---	36,66
2 – Caldeira de recuperação	5230,91	5,50	---	28,77
3 – Filtros lavadores	393,15	38,50	---	15,14
4.1 – Estágio Ácido	14738,03	10,12	235,00	3314,29
4.2 – Estágio Ácido	66,40	10,12	---	0,67
5.1 – Estágio Alcalino	13679,33	13,20	504,00	6713,81
5.2 – Estágio Alcalino	100,86	13,20	---	1,33

A Figura 20 mostra o DFA considerando máximo reúso, feito com base nos dados da Tabela 9. Nesta Figura pode também ser observado que o consumo mínimo de água com 4,2 ppm é de 25784,88 t/d. A Figura 21 mostra a rede de transferência de massa correspondente ao DFA da Figura 20.

Como observado na Figura 21, o consumo de água a 4,2 ppm foi reduzido de 47920 t/d para 25784,9 t/d.

Um dos atuais desafios na indústria de papel e celulose gira em torno do fechamento dos sistemas de água. Entretanto, o reúso de água é acompanhado do acúmulo de elementos não processuais e do aumento da atividade microbológica no processo, causando problemas relacionados a depósitos, corrosão e odores. Considerando estes aspectos, a regeneração se torna uma importante ferramenta para reduzir a concentração de contaminantes antes do reúso de água e de efluentes aquosos.

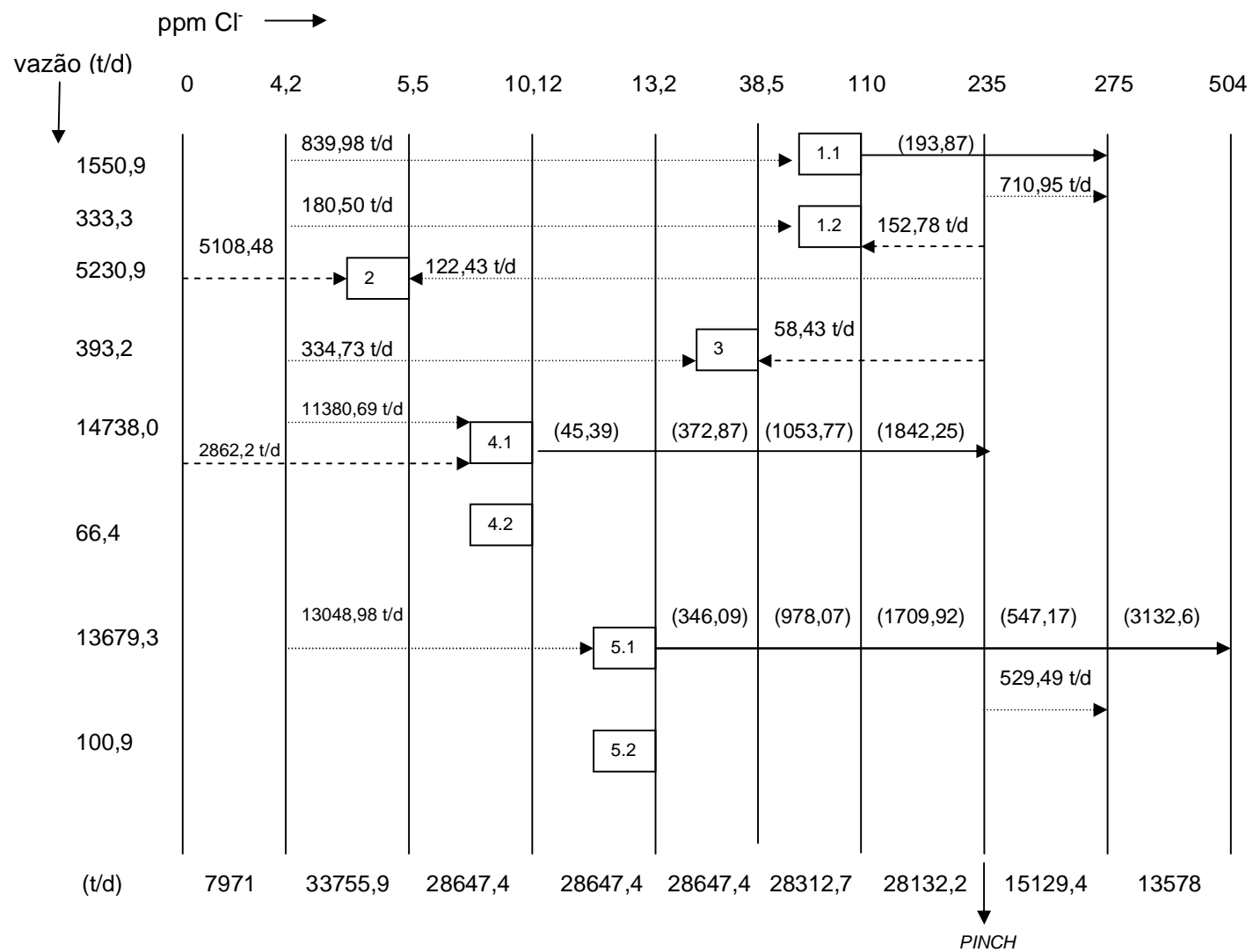


Figura 20. DFA para máximo reúso – Caso 2

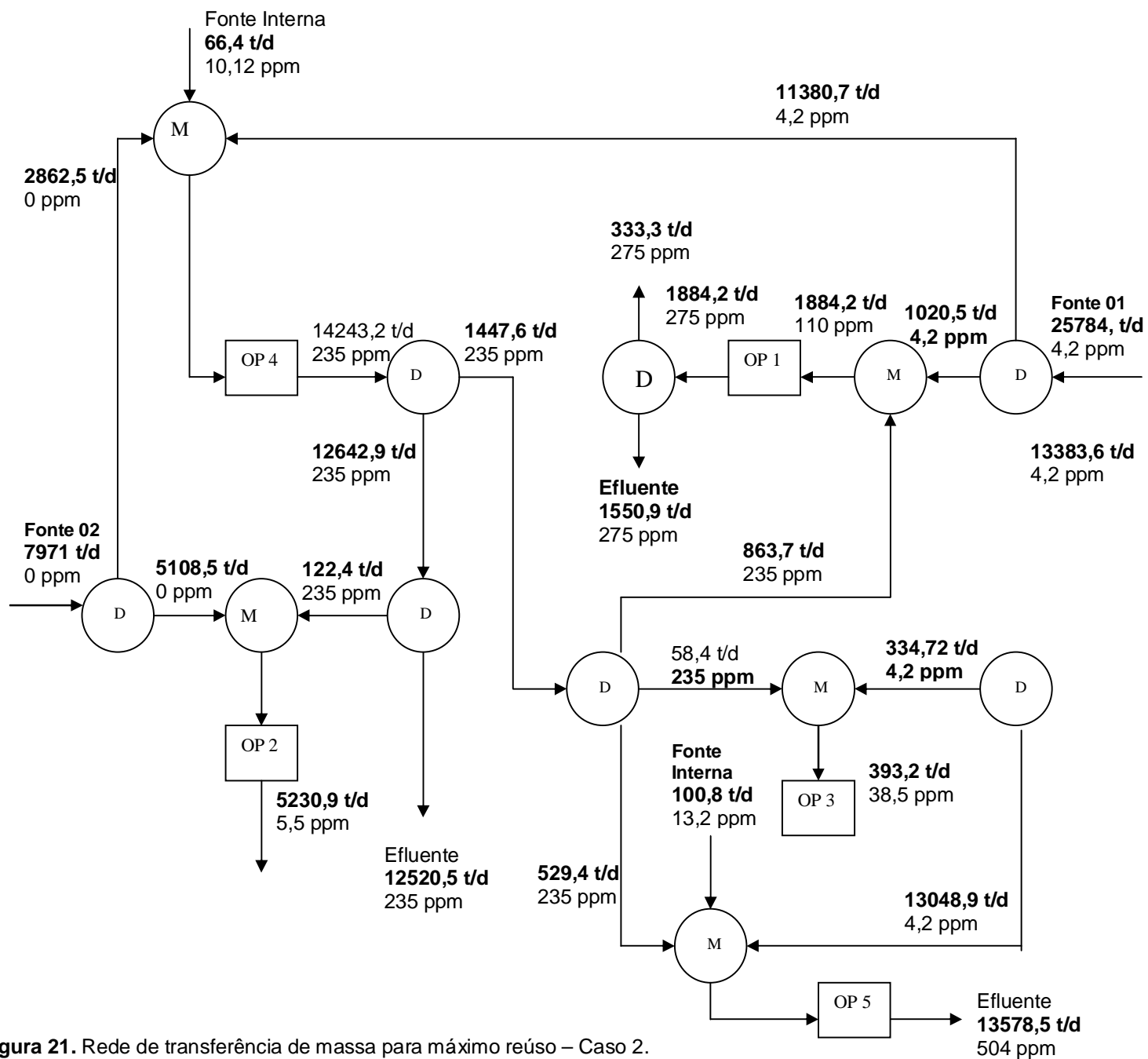


Figura 21. Rede de transferência de massa para máximo reúso – Caso 2.

O procedimento DFA pode facilmente incluir água regenerada, considerando-a uma fonte externa. Vazões operacionais usando água regenerada são calculadas segundo a Eq. (A1.5), contudo, a vazão de água regenerada disponível é limitada pela vazão de efluentes do processo.

Assumindo a existência de um regenerador que regenera correntes para a concentração de 6,2 ppm de cloreto, a Figura 22 apresenta o novo DFA, onde existe uma nova fonte de água a 6,2 ppm, oriunda da regeneração do efluente do estágio ácido (operação 4). No procedimento, esta nova fonte de água é considerada como uma fonte externa.

A Figura 23 traz a rede de transferência de massa para regeneração e reúso com as operações dispostas de acordo com o DFA da Figura 22. Observe na Figura 23 que com a regeneração a 6,2 ppm e com o reúso da corrente regenerada, o consumo mínimo de água externa a 4,2 ppm foi reduzido a 11116,6 t/d. A regeneração do efluente ácido, por troca iônica por exemplo, reduz a concentração de cloreto de 235 ppm para aproximadamente 6,2 ppm. Assim, a taxa de remoção de cloreto por troca iônica é cerca de 97% e é uma operação viável.

Em Parthasarathy e Krishnagopalan (2001), o procedimento dos autores assumindo máximo reúso reduziu o consumo de água externa (4,2 ppm) em 57%, isto é, de uma vazão inicial de 47920 t/d para 34720 t/d. Considerando a regeneração do mesmo efluente a 6,2 ppm e reúso, o procedimento deles atingiu um consumo de 20776 t/d de água a 4,2 ppm. A fonte a 0 ppm (fonte 2) tem sua vazão limitada e é completamente utilizada nas operações.

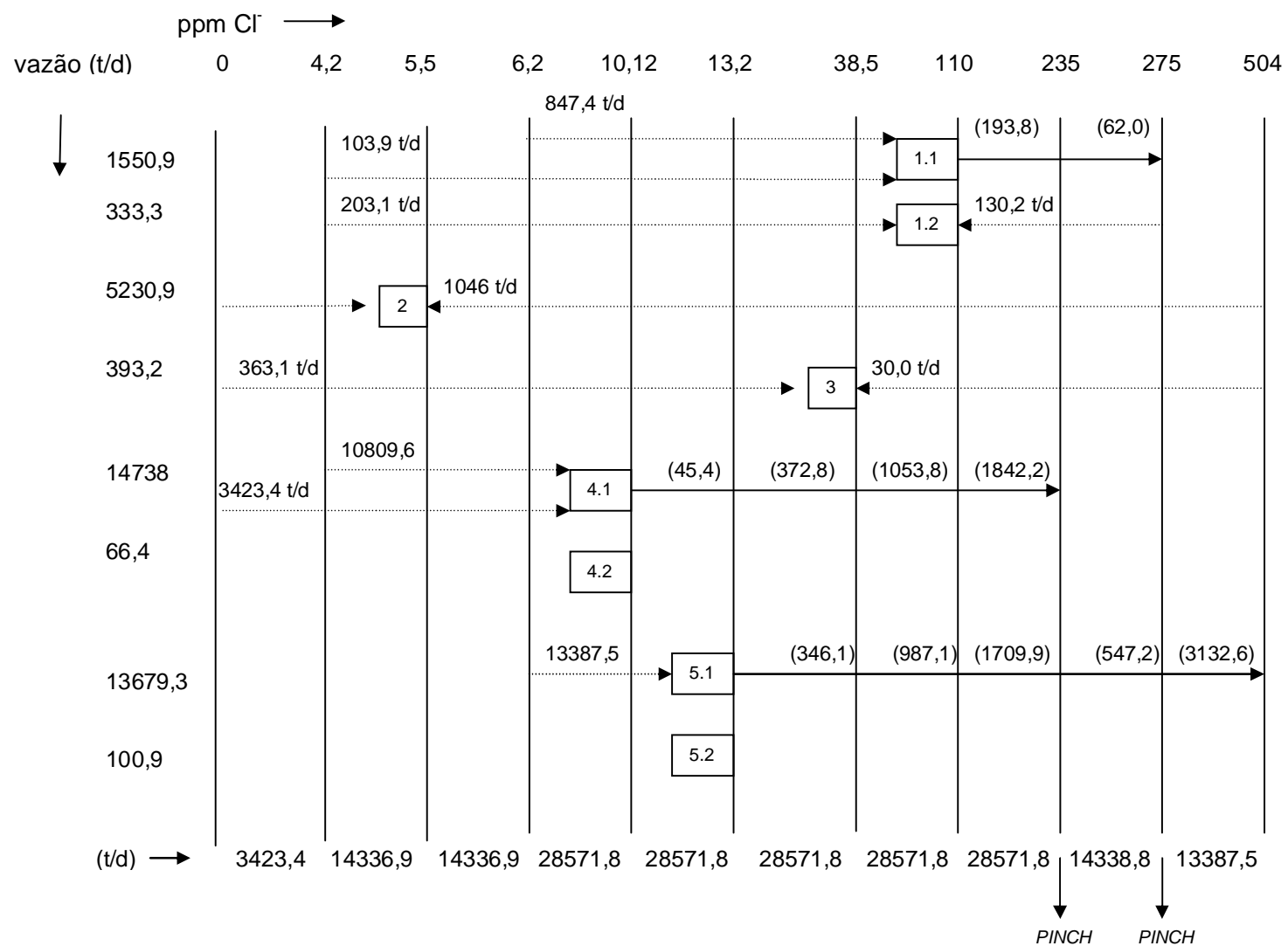


Figura 22. DFA com regeneração fixa a 6,2 ppm e reúso – Caso 2

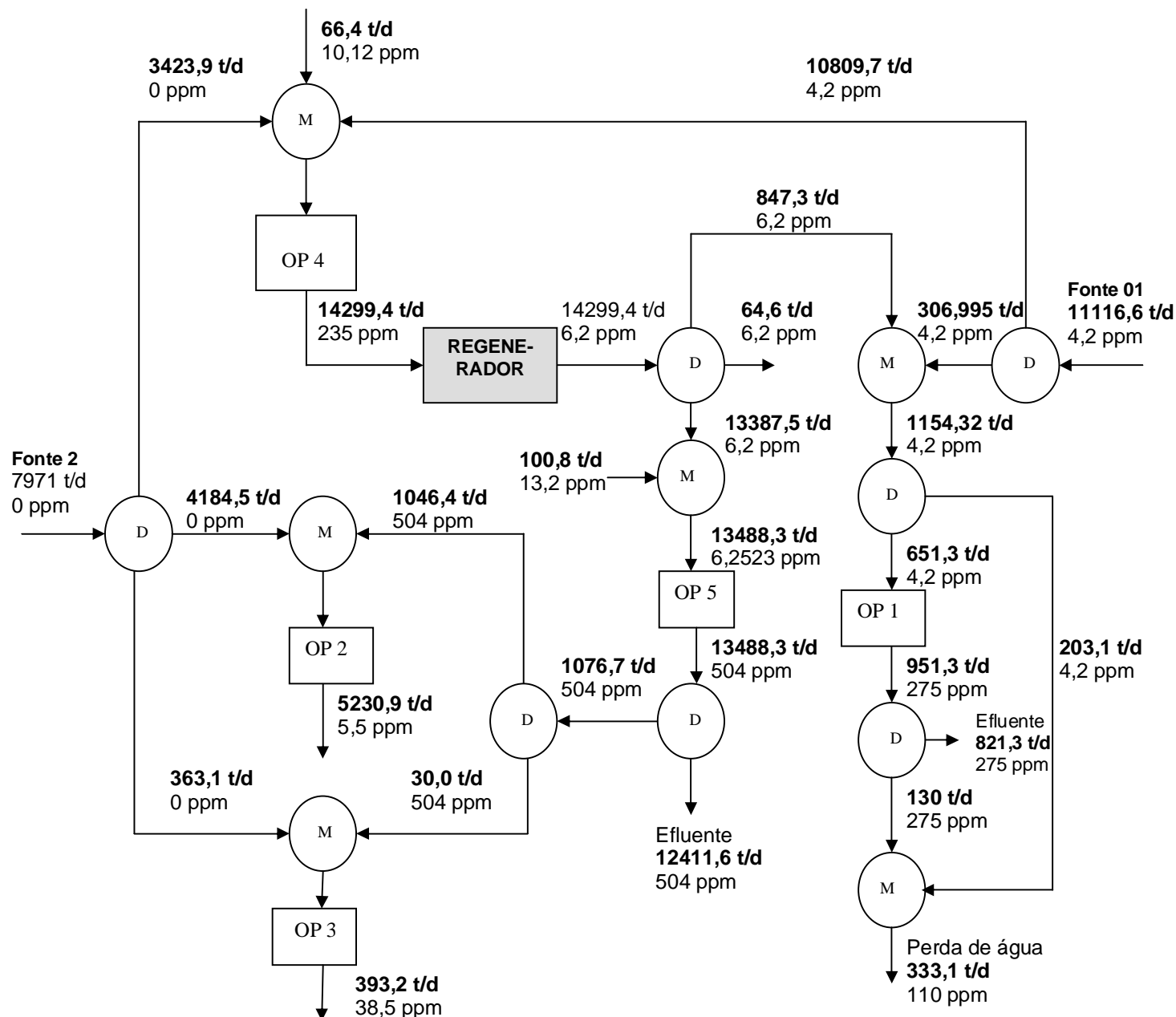


Figura 23. Rede de transferência de massa com regeneração a 6,2 ppm e reúso – Caso 2.

Uma comparação entre os resultados do DFA proposto aqui com os de Parthasarathy e Krishnagopalan (2001) é vista na Tabela 10. Os consumos determinados usando o procedimento DFA são menores que os obtidos utilizando otimização matemática em Parthasarathy e Krishnagopalan (2001).

O estudo de caso 2 demonstrou a aplicação do algoritmo DFA em situações com regeneração e reúso de efluentes.

Tabela 10
Resultados do caso 2.

Consumo de água externa com 4,2 ppm	DFA (reúso máximo)	DFA (regeneração até 6,2 ppm e reúso)	Parthasarathy e Krishnagopalan (2001) (reúso máximo)	Parthasarathy e Krishnagopalan (2001) (reg. até 4,2 ppm e reúso)
Vazão (t/d)	25 785	11 117	34 720	20 776

3.7.3 Caso 3: Indústria brasileira de polpa celulósica

Este terceiro caso é um estudo envolvendo dados reais. É aplicado a uma planta de celulose, localizada no Brasil, envolvendo máximo reúso e alternativamente regeneração e reúso. Como o segundo estudo de caso, um único contaminante é considerado: cloreto.

Note que a aplicação do DFA objetiva a obtenção de propostas de mudanças visando a minimização do consumo água e geração de efluentes aquosos sem grandes modificações no processo. O custo de capital com a nova rede de transferência de massa é apenas com tubulações e poucas bombas (quando necessárias). Dessa forma, este custo é quase insignificante quando comparado aos custos operacionais envolvidos e não é levado em consideração neste trabalho.

O processo de produção da indústria deste estudo consome 1360 t/h de água fresca como mostrado na Tabela 11, que apresenta os dados de cada operação que consome água. A operação 6 é uma fonte de água limpa, proveniente do processo de secagem, com vazão limitada. Note que a operação 1 apresenta perda de água e as 4 e 5 ganho de água. Assim, são divididas em duas partes, como ocorreu no segundo estudo (item 3.7.2). Os resultados da quantidade de massa transferida ($\Delta m_{k,i}$) em cada operação são também mostradas na Tabela 12.

Tabela 11.
Dados operacionais originais na planta – Caso 3.

Operação	Vazão de entrada (t/h)	Vazão de saída (t/h)	C_e (ppm Cl ⁻)	C_s (ppm Cl ⁻)
1. Lavagem/Depuração	160	15,6	0	45
2. Caldeira de recuperação	400	----	15	---
3. Filtros Lavadores	200	----	38,5	---
4. Estágio Ácido	400	404,5	26	379
5. Estágio Alcalino	200	204,7	112	483
6. Secagem	1000	----	0	----

Tabela 12.
Dados operacionais reorganizados e com a massa correspondente transferida ($\Delta m_{k,i}$) – Caso 3

Operação	Vazão (t/h)	C_e (ppm Cl⁻)	C_s (ppm Cl⁻)	$\Delta m_{k,i}$ (kg/h)
1.1 Lavagem/Depuração	15,6	0	45	0,70
1.2 Lavagem/Depuração	144,4	0	---	6,50
2. Caldeira de recuperação	400	15	---	6,00
3. Filtros Lavadores	200	38,5	---	7,70
4.1 Estágio Ácido	400	26	379	141,20
4.2 Estágio Ácido	4,5	26	---	0,12
5.1 Estágio Alcalino	200	112	483	74,20
5.2 Estágio Alcalino	4,7	112	---	0,53

Na Tabela 13, as concentrações máximas de entrada e saída do contaminante Cl⁻ são apresentadas. Observe que as operações 1 e 3 apresentam, por analogia, as concentrações limites de Parthasarathy e Krishnagopalan (2001). Estas foram assumidas pela falta de dado operacional nestas condições. Valores já superiores aos usados por Parthasarathy e Krishnagopalan (2001) foram mantidos.

Tabela 13.
Máximas concentrações de entrada e saída do contaminante Cl⁻.

Operação	C_{e,máx} (ppm Cl⁻)	C_{s,máx} (ppm Cl⁻)
1.1 Lavagem/Depuração	110	275
1.2 Lavagem/Depuração	110	---
2. Caldeira de recuperação	15	---
3. Filtros Lavadores	38,5	---
4.1 Estágio Ácido	26	379
4.2 Estágio Ácido	26	---
5.1 Estágio Alcalino	112	483
5.2 Estágio Alcalino	112	---

Das concentrações limites e também mantendo constante a quantidade de massa transferida em cada operação, as vazões limite são calculadas usando a Eq. (A1.1) e são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14.
Dados limites do processo industrial, $f_{lim,mim}$ – Caso 3.

Operação	$f_{lim,mim}$ (t/h)	$C_{e,máx}$ (ppm Cl ⁻)	$C_{s,máx}$ (ppm Cl ⁻)	$\Delta m_{k,i}$ (kg/h)
1.1 Lavagem/Depuração	4,3	110	275	0,71
1.2 Lavagem/Depuração	59,1	110	---	6,52
2. Caldeira de recuperação	400	15	---	6,00
3. Filtros Lavadores	200	38,5	---	7,70
4.1 Estágio Ácido	400	26	379	141,20
4.2 Estágio Ácido	4,5	26	---	0,12
5.1 Estágio Alcalino	200	112	483	74,20
5.2 Estágio Alcalino	4,7	112	---	0,53

As fontes de água disponíveis podem ser organizadas como segue:

- Fonte Interna: Água evaporada proveniente do processo de secagem (0 ppm Cl⁻), com vazão de 1000 t/h.
- Fonte Externa: Água tratada contendo 12 ppm de Cl⁻ e vazão ilimitada.

Baseado nos dados da Tabela 14, o DFA considerando máximo reúso é obtido e mostrado na Figura 24. A rede de transferência de massa correspondente é apresentada na Figura 25. Pode-se notar que o consumo de água externa foi reduzido em 89,5%, isto é, de 1360 t/h para 142,1 t/h.

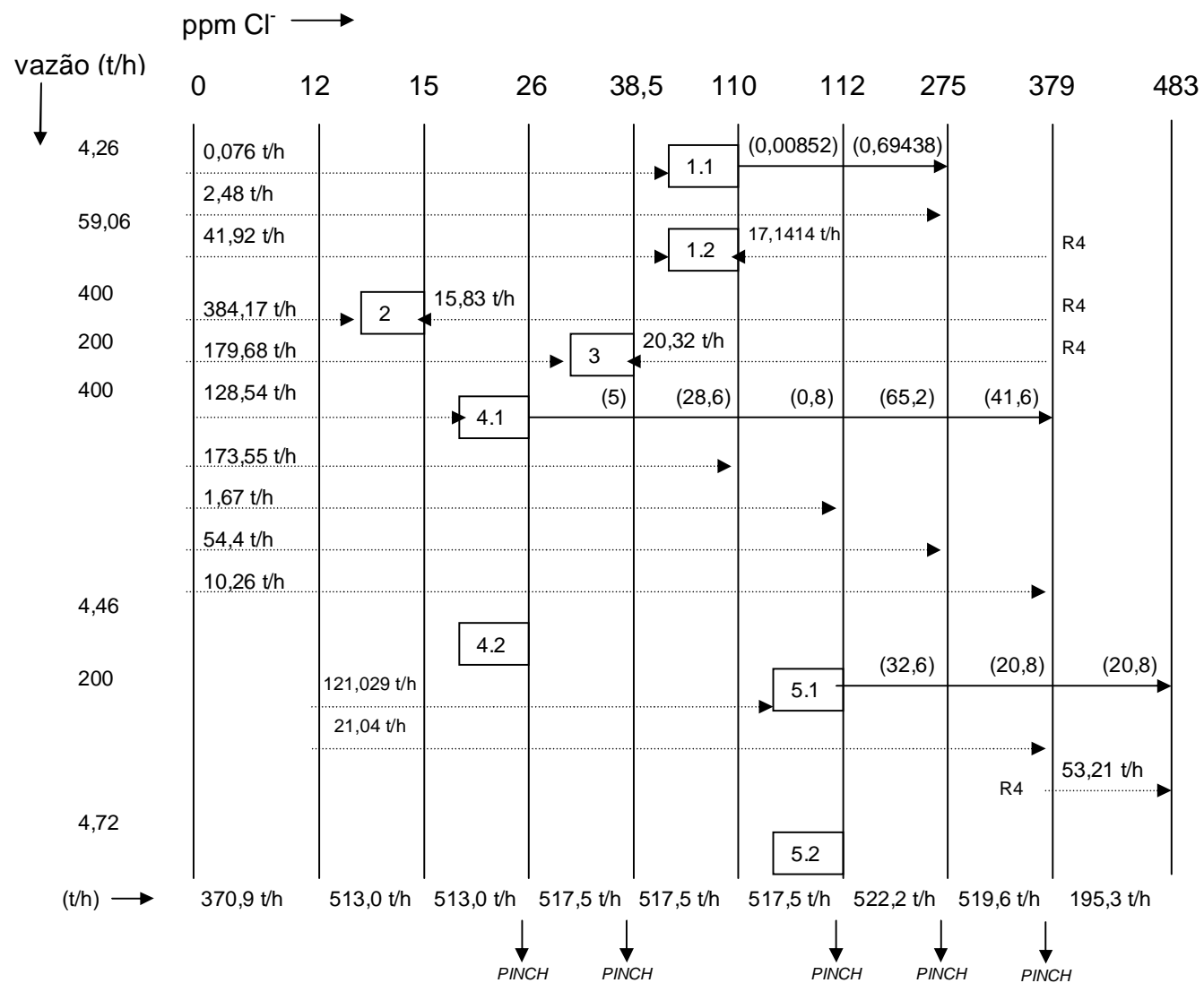


Figura 24. DFA para máximo reúso – Caso 3.

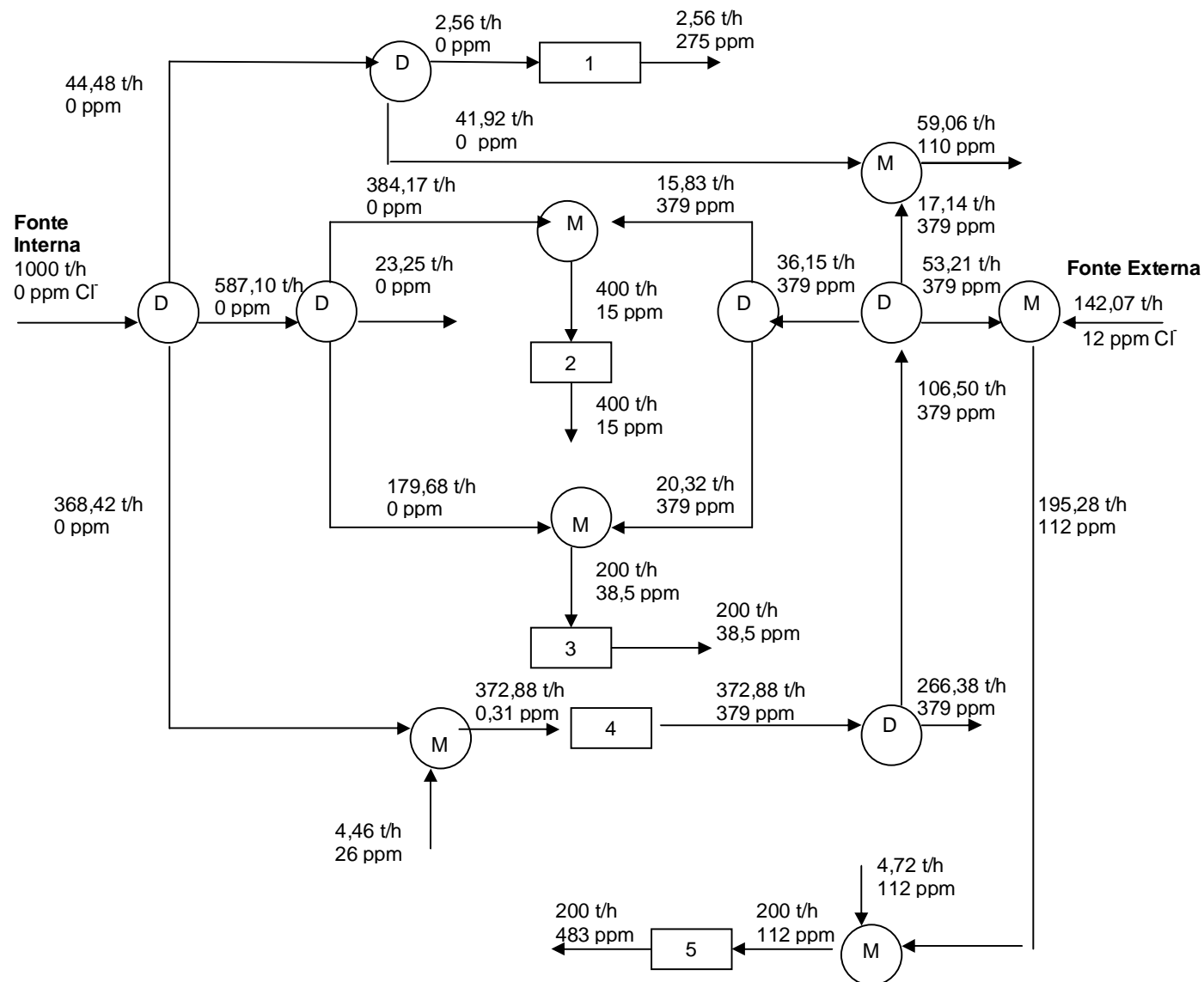


Figura 25. Rede de transferência de massa para máximo reúso – Caso 3.

A fim de evitar os problemas decorrentes do reúso de água, previamente citados (como acumulação de elementos não processuais), a regeneração do efluente ácido da operação 4 foi considerada.

Um processo de regeneração para a remoção dos sólidos dissolvidos (cloretos) com 90% de eficiência é a troca iônica. Desta forma, é possível regenerar a corrente do efluente ácido da operação 4, de 379 ppm de Cl^- para 37,90 ppm Cl^- .

A Figura 26 mostra do DFA com a nova fonte de água (37,9 ppm) representada no diagrama, e a Figura 27, a rede de transferência de massa para regeneração e reúso. É muito importante notar que com o reúso de água regenerada a 37,9 ppm, não será necessário o uso de água externa (12 ppm), alcançando-se assim, um ciclo de água fechado.

O consumo de água interna foi reduzido para 913,6 t/h, como pode ser visto na Figura 27. Porém, a fonte externa foi reduzida à zero. A Tabela 15 dispõe o resumo dos resultados.

Tabela 15.

Resultados para o caso 3.

Consumo de água	Processo Original	Máximo Reúso	Regeneração do efluente do estágio ácido - 90% por troca iônica - para 37,9 ppm e reúso
Fonte Interna - 0 ppm (t/h)	1000	1000	913,6
Fonte Externa - 12 ppm (t/h)	1360	142,07	0

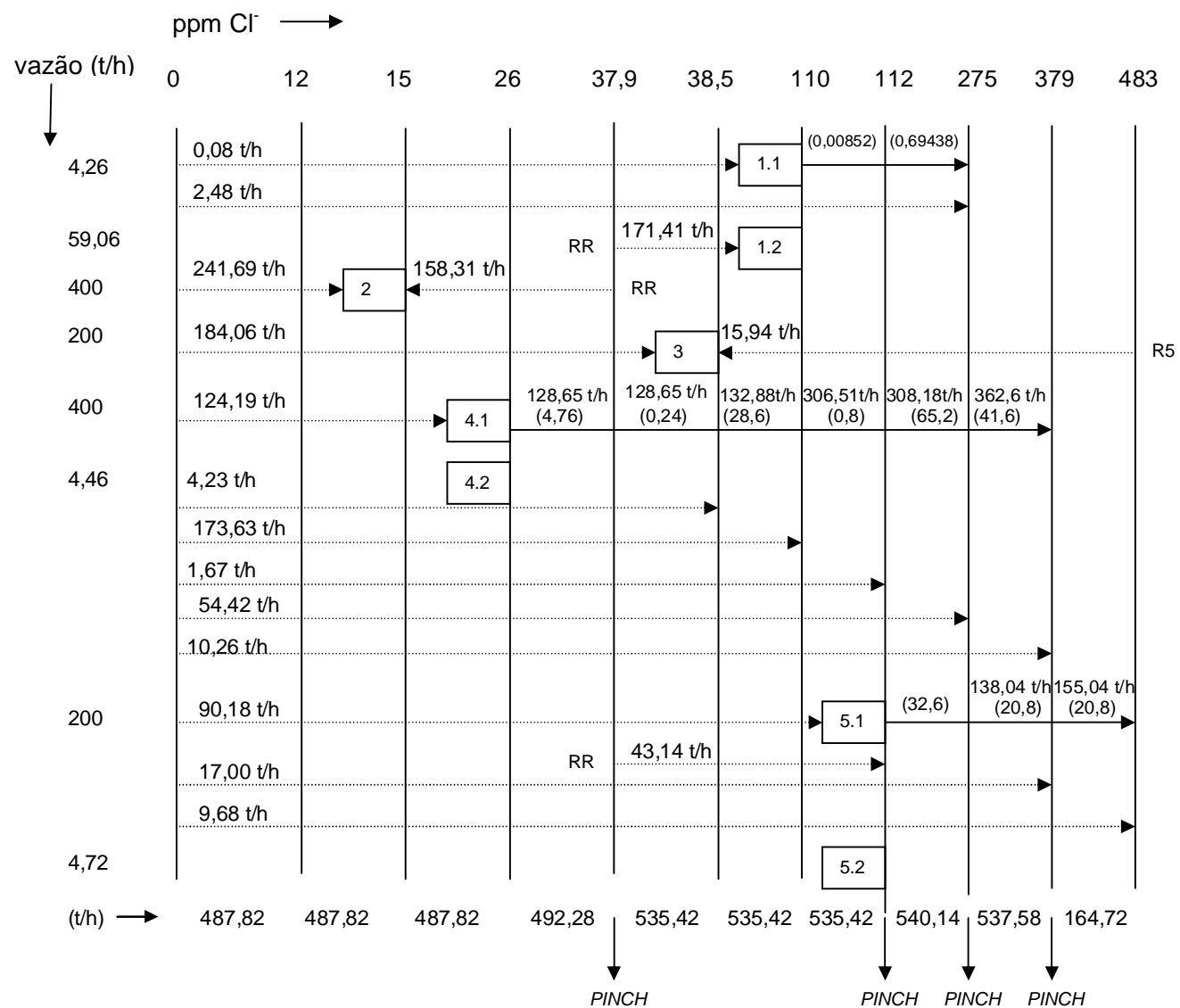


Figura 26. DFA com regeneração fixa para 37,9 ppm e reuso – Caso 3.

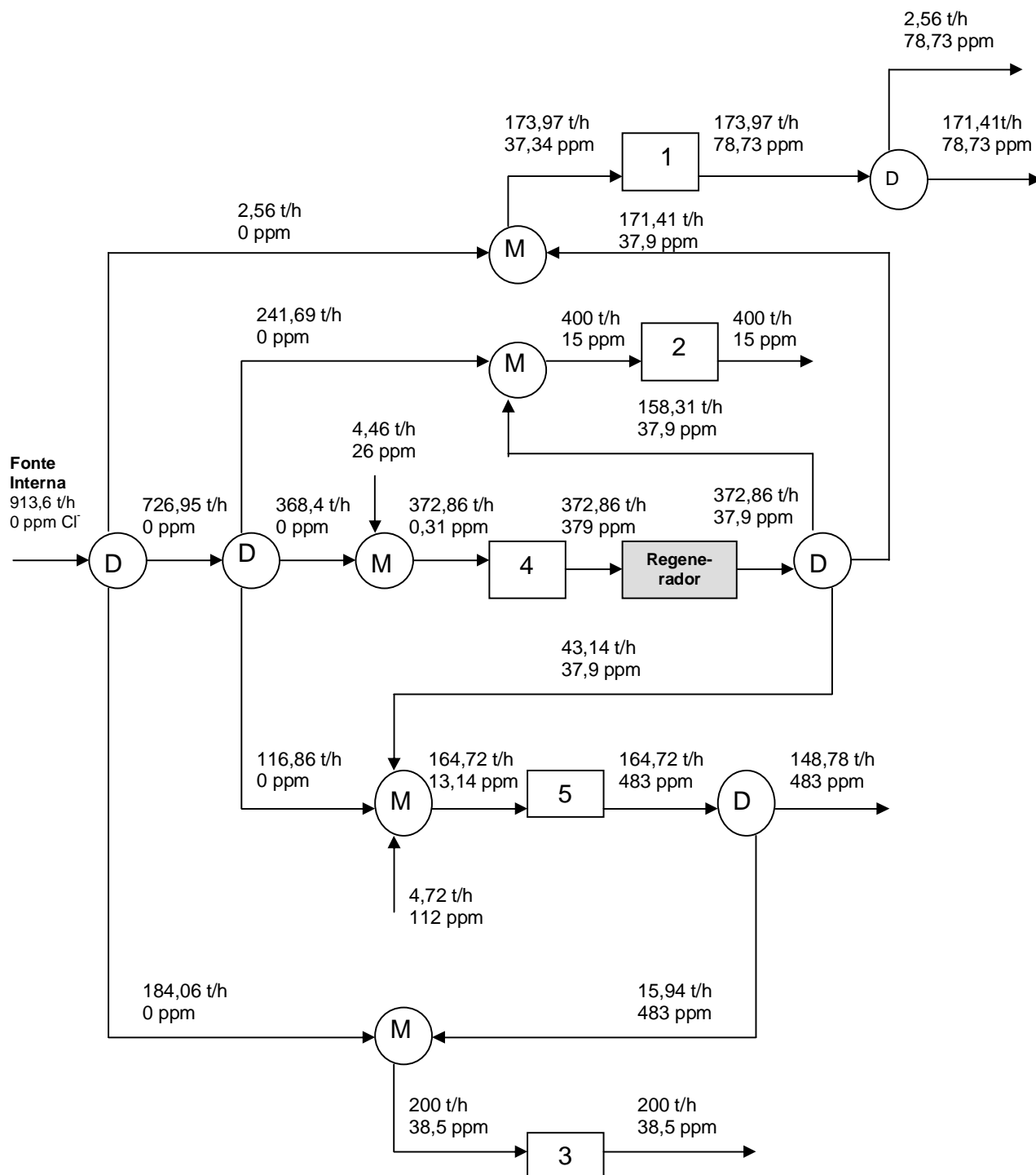


Figura 27. Rede Final de transferência de massa com regeneração para 37,9 ppm e reúso – Caso 3.

3.8. Avaliação Econômica

As estimativas dos custos de capital e operação foram baseadas em Gunaratnam *et al.* (2005). O tratamento do efluente final da indústria em estudo é o tratamento biológico: lagoa aerada. F é a vazão que entra na unidade de tratamento:

- Custo de Capital para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$)} = 12600 F (\text{t/h})^{0,7}$$

- Custo de Capital anualizado para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$/a)} = 12600 F (\text{t/h})^{0,7} \times 0,1$$

- Custo Operacional para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,0067 F (\text{t/h}),$$

onde F= 1128 t/h para máximo reúso e F= 922,75 t/h para regeneração e reúso.

O custo para o suprimento de água é de \$0,2/t e a planta opera 8600 horas por ano. Assim, o custo da fonte externa de água é dado por:

- Custo Operacional para suprimento de água:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,2 F (\text{t/h})$$

Os custos com a troca iônica são calculados por:

- Custo de Capital com o regenerador de troca iônica:

$$\text{Custo (\$)} = P (\$/\text{t}) F (\text{t/h})^{0,7}$$

onde P é o preço de compra do regenerador. De acordo com Doerr *et al.* (1998), P= \$ 1000/milhão de galões tratados ou P= \$ 0,2642/t. Este dado foi obtido em 1998 e foi trazido para 2005 pelo Índice de Marshall: (M&S, 1998) = 1061,9 e (M&S, 2005)= 1244,5, com um fator de 1,17 (que representa 1244,5/1061,9). A vazão F é igual a 372,86 t/h, na situação proposta. Assim, o custo de capital do regenerador anualizado é dado por:

- Custo de Capital anualizado com o regenerador de troca iônica:

$$\text{Custo } (\$/a) = P (\$/t) F (t/h)^{0,7} \times 0,1 \times 1,17$$

O custo operacional para a regeneração por troca iônica é dado por:

- Custo Operacional para regeneração por troca iônica:

$$\text{Custo } (\$/h) = T (\$/t) F (t/h)$$

onde T é o custo de tratamento do regenerador. De acordo com Becvar *et al.* (2002), T= \$ 0,8/milhão de galão ou T= \$ 0,00021136/t. A vazão F é igual a 372,86 t/h.

Os resultados dos custos são apresentados na Tabela 16. Observa-se que a opção de regeneração e reúso, usando troca iônica, apresenta boas indicações de sua viabilidade econômica para a indústria de celulose em estudo, com um custo total anual de 203 792,65 \$/ano, assim, 57,7% menor do que para máximo reúso.

Tabela 16

Avaliação econômica para o caso 3. Custos Anuais em \$/a.

Custos	Processo Original	Máximo reúso	Regeneração (troca iônica) e reúso
Custo operacional p/ suprimento de água externa	2 339 200	244 360,4	-
Custo operacional para tratamento biológico	78 363,2	64 995,36	53 168,85
Custo operacional p/ regeneração por troca iônica	677,75*	-	677,75
Custo de capital para tratamento biológico	-	172 578,59	149 944,10
Custo de capital p/ regeneração por troca iônica	-	-	1,95
Custo anual total	2 418 240,95	481 934,35	203 792,65

* considerado o mesmo valor do caso de regeneração (troca iônica) e reúso, uma vez que não se conhece o tipo de regenerador existente na planta.



CAPÍTULO 4

A INDÚSTRIA DE SUCOS CÍTRICOS

Capítulo 4. A indústria de sucos cítricos

4.1 A indústria alimentícia versus o reúso de água

Apesar do grande consumo de água na indústria alimentícia, o reúso de águas ainda não é uma prática comum neste tipo de indústria, pelo contrário, o reúso ainda é bem limitado. Isto se deve a preocupações com higiene e a restrições legais. Ainda assim, legislações em todo o mundo estão se abrindo para a prática do reúso na indústria de alimentos, mas com muitas limitações e exigências, a fim de não causar nenhum dano na qualidade dos produtos e muito menos a saúde dos consumidores.

Reúso de água para fins potáveis é permitido em alguns países e existem regulamentos internacionais sobre esta prática (U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for Water Reuse, 2004). Esta questão é recente no Brasil, onde existe apenas uma regulamentação geral que aborda o reúso de água para fim não potável. Em nosso país, a qualidade da água em contato com o alimento necessita ser potável e a água reciclada só é permitida na indústria alimentícia desde que esta não traga riscos à saúde (Matsumura e Mierzwa, 2008).

De acordo com a Comissão do Codex Alimentarius (FAO & WHO, 2000), reúso de água pode ser efetuado em contato direto com o alimento e esta água pode ser incorporada ao produto final, porém este uso é limitado em função da qualidade da água.

No Brasil, este uso não é permitido porque não existe regulamento específico. O conceito de reúso de água começou a ser aplicado por meio da existência de um regulamento geral sobre esta prática, porém voltado para o reúso de água com fim não-potável (Matsumura e Mierzwa, 2008).

Em Casani *et al.* (2005) foram discutidos os desafios e as limitações para o reúso de água e também a higiene na indústria de alimentos. Os autores apontam para o potencial da prática do reúso nas indústrias do setor, principalmente devido ao desenvolvimento de melhores processos de purificação da água visando o reúso.

Porém, regulamentos estabelecidos por autoridades de saúde têm sido o maior obstáculo para a implementação do reúso de água na indústria alimentícia por muitos anos. Aliado a este fator, estaria o baixo índice de publicações nesta área, levando muitas autoridades governamentais à não especificação desta questão na forma de diretrizes e padrões. A comissão do Codex Alimentarius tem publicado diretrizes para o reúso higiênico de água de processo em plantas alimentares, incluindo definições, recomendações e exemplos de reúso de água em vários tipos de indústrias alimentícias (Casani *et al.*, 2005). Suas diretrizes enfatizam o uso de água de qualidade potável para reúso, mas também permitem água de qualidade alternativa, quando esta não oferece perigo ao produto e ao consumidor.

Segundo os autores, a combinação das autoridades reguladoras com a elaboração e implementação de planos de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) deve assegurar o controle de perigos químicos e microbiológicos. O plano APPCC objetiva prevenir, eliminar ou reduzir perigos a valores aceitáveis através do estabelecimento de medidas de controle em diferentes estágios do reúso da água. O plano também deve incluir procedimentos de monitoramento e verificação que indicam se os perigos estão sob controle (Casani e Knochel, 2002).

Chmiel *et al.* (2002) sugerem tratamentos apropriados da água resultante de processos da indústria de alimentos e bebidas para reúso e mostraram testes nos quais água de qualidade bebível pode ser obtida a partir da água de um tanque de mistura. Para a indústria de sucos, o tratamento do efluente para reúso seguiu as seguintes etapas: 1) Pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos, impurezas orgânicas dissolvidas, assim como a rejeição de microorganismos (bioreator de membranas); 2) Filtração por membrana para remoção de impurezas residuais de orgânicos e inorgânicos dissolvidos (estágio duplo de nanofiltração); 3) Desinfecção UV para assegurar que a água tratada irá atingir o padrão microbiológico legal para água bebível. Segundo Casani *et al.* (2005), a seleção de um sistema de tratamento apropriado é um dos maiores desafios no suprimento de água com as qualidades química e microbiológica necessárias. O sistema de tratamento

deve remover componentes físicos, químicos e microbiológicos indesejáveis, e em alguns casos, prevenir o crescimento subsequente de organismos patogênicos.

4.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria de suco

Almató *et al.* (1997) aplicaram heurística seguida de otimização matemática não-linear para redução do consumo de água limpa em uma planta de produção de suco de fruta concentrado (maça, pêra e morango). Os sucos são produzidos seqüencialmente. A mudança do produto implica em limpeza (com água) na maioria das unidades operacionais, que representa um consumo de água considerável. A água também é utilizada no transporte e limpeza das frutas, prensagem da polpa e na concentração dos sucos. Em função da planta operar em batelada, o tempo de operação de cada unidade foi considerado, assim como a implementação de tanques de armazenamento de efluentes aquosos, que aumentam as oportunidades de reúso entre as operações. Com os resultados otimizados foi observado, neste caso, que o baixo incremento na taxa de reúso não justificou o uso de mais de um tanque de armazenamento. O consumo de água limpa atingido foi próximo ao mínimo de água limpa necessária, 187,2 m³, o que resultou em uma economia de 33% quando comparada ao consumo inicial do processo que era de 279,2 m³. Porém, neste trabalho, as vazões operacionais não foram disponibilizadas. O tempo de operação de cada unidade e as concentrações das correntes aquosas foram disponibilizadas no texto apenas de forma gráfica, o que dificultou a ligação destes valores (principalmente das concentrações) em relação às operações.

Thevendiraraj *et al.* (2003) descreveram um trabalho realizado em uma planta de sucos cítricos, localizada na Argentina, com o objetivo de minimizar o consumo de água e efluente através da tecnologia do pinch. Esta tecnologia se inicia com os dados existentes extraídos da planta para instituir as operações que utilizam água pura e o principal contaminante destas correntes. O

contaminante limite selecionado foi a DQO (Demanda Química de Oxigênio). A rede de água existente provê um ponto de partida para a análise do pinch. As concentrações e vazões limite das operações são definidas para determinar a mínima vazão requerida, utilizando a curva composta limite.

A análise pinch na rede existente resultou na identificação da possibilidade de uma demanda de água de 169,3 t/h e geração de efluente de 175,1 t/h, ou seja, uma redução de 29,5 % no consumo de água. Porém esta redução substancial incluiu reúsos de correntes que requerem tratamento. Por isso, foram geradas outras redes que levam em conta as condições operacionais, requisitos de processo e adequação do reuso da água: análises de máximo reuso e de regeneração e reuso. Vale ressaltar que as redes foram geradas através de um software chamado Water Software, que utiliza programação matemática linear e se baseia nos princípios da tecnologia pinch; o programa também permite a especificação de restrições adicionais pelo usuário.

Para a análise de máximo reuso foi obtida uma redução de 22% no consumo de água e conseqüentemente na geração de efluente, e para regeneração e reuso, uma redução de 30%, com mínimas mudanças de processo (modificações na tubulação existente) e de investimento (tubulação adicional, bomba) na planta existente. A análise de custo para máximo reuso mostrou-se bastante atrativa com um baixo custo de investimento e com tempo de retorno de 2 meses. Porém a análise de custo para regeneração e reuso não foi disponibilizada no trabalho em virtude da não especificação do regenerador. O trabalho apresentou informações de concentrações e vazões de forma bastante desordenada e em algumas vezes divergentes ao longo do texto, assim como a não disponibilização de alguns dados.

4.3 Produção industrial de sucos cítricos

Plantas de processamento de suco cítrico utilizam grande quantidade de água, assim como geram grande quantidade de efluentes aquosos. Isto se deve às características do processo e às freqüentes tarefas de limpeza. Na

produção de suco concentrado, como a fruta cítrica contém quase 90% de água, uma grande porção desta água é perdida pelo processo.

Neste texto, é apresentado o processo industrial do suco de laranja como descrição de um processo típico de suco cítrico, visto que a produção de suco de limão é similar ao de laranja.

O processo de obtenção do suco de laranja concentrado e congelado (SLCC), mais conhecido pela sua sigla em inglês (FCOJ - frozen concentrated orange juice) consiste de uma série de operações industriais de grande escala. O processamento das frutas cítricas permite que se tenha uma enorme quantidade de produtos acabados, como os concentrados de laranja, limão e tangerina, além de vários subprodutos com valor comercial, que são obtidos durante o processo de fabricação. Entre esses subprodutos estão os óleos essenciais, *d'limonene* e o *pellet* de polpa cítrica (farelo). Eles possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, as quais incluem a fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, tintas, cosméticos, complemento para ração animal, entre outras (Ferrara, 2003).

A Figura 28 ilustra o rendimento teórico de produtos e subprodutos obtidos a partir de 100 kg de laranjas (Yamanaka, 2008).

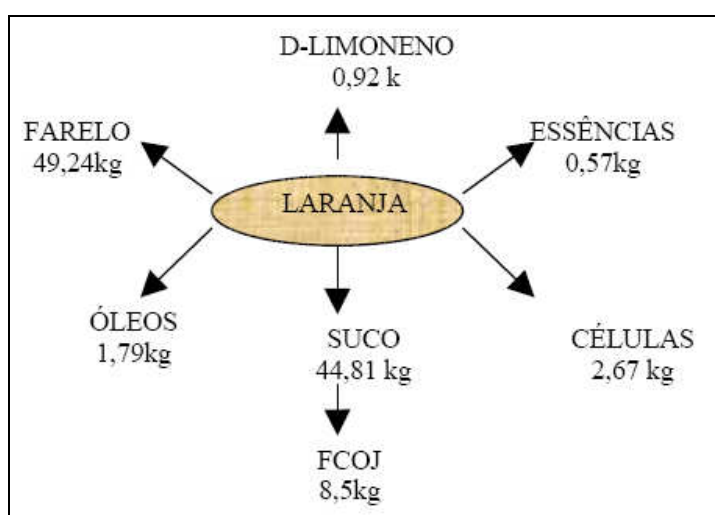


Figura 28. Rendimento teórico de produtos e subprodutos da laranja a partir de 100 kg

As etapas de produção do suco de laranja podem ser divididas em (Yamanaka, 2008):

- Recebimento e pré-seleção de frutos;
- Armazenamento nos silos;
- Lavagem de frutos;
- Classificação de frutos;
- Extração de suco;
- Ajuste do teor de polpa;
- Pasteurização e concentração de suco;
- Blendagem;
- Resfriamento e armazenamento.

A Figura 29 dispõe as três principais seções da laranja: o flavedo (região da casca e que contém óleo essencial), o albedo (região intermediária, conhecida como a parte branca da laranja e que é a principal fonte de pectina) e as “vesículas” que contém o suco.

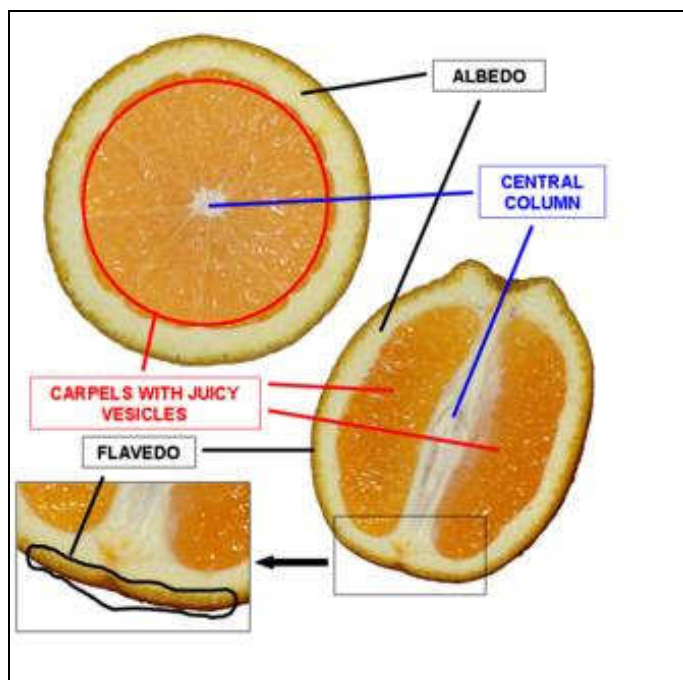


Figura 29. Corte seccional da laranja

4.3.1 Matéria-prima e Transporte

A colheita, tipicamente, é realizada em pomares da própria indústria e em pomares de terceiros devidamente cadastrados junto à empresa produtora de suco, com rigorosa fiscalização de solo e de defensivos agrícolas. As variedades de laranjas produzidas no Brasil como a Pêra, a Natal e a Valência são as mais indicadas para a industrialização, por apresentarem maior rendimento e suco de melhor qualidade (Ferrara, 2003).

Através de análises preliminares, as empresas mantêm registros da variedade e da qualidade de diversos pomares, que servem de orientação para a aquisição das frutas durante a safra. Esse procedimento possibilita que as fábricas trabalhem com a máxima eficiência e sempre com a fruta no estágio adequado de maturação (Ferrara, 2003).

A colheita é realizada manualmente, utilizando escadas, sacolas e caixas que em seguida são descarregadas nos caminhões com destino aos pátios de cada unidade da empresa produtora de suco. Todo cuidado é tomado durante o manuseio e o transporte, pois a fruta não pode sofrer batida que causem transformações externas e internas, tais como a perda do óleo encontrado na casca e o rompimento das células internas (Ferrara, 2003). Atualmente, as empresas contam com dados cadastrados de cada produtor e do lote de laranjas que foram colhidas. Análises são realizadas para determinação dos seguintes parâmetros: Brix (sólido solúvel), Índice de acidez total, Ratio (relação acidez/brix, ou seja, relação entre os açúcares e os ácidos) e o Rendimento de suco (Yamanaka, 2008).

Na chegada na planta industrial, as carretas são posicionadas em rampas hidráulicas que inclinam gradualmente os caminhões para que seu conteúdo seja despejado em esteiras de roletes. Deste ponto em diante, seguem por elevadores para outro conjunto de esteiras que os transportam até os depósitos. No trajeto, são rejeitados todos os frutos que (Yamanaka, 2008):

- não estiverem suficientemente maduros;
- apresentem ferimentos nas cascas, como cortes e picadas de insetos;
- estejam excessivamente atacados por ácaros ou sujus;

- não apresentem as dimensões adequadas; e
- cheguem à fábrica muito depois de serem colhidos.

4.3.2 Armazenamento

Os frutos são levados pelos transportadores aos silos de estocagem denominados “bins”. De acordo com as características definidas pela análise do recebimento, os frutos vão para bins diferentes onde são armazenados separadamente de acordo com as características definidas pela análise do recebimento (Yamanaka, 2008).

4.3.3 Lavagem dos frutos

Ao se receber uma ordem de produção, os pórticos dos bins são abertos e os frutos caem nas esteiras que os transportarão para a área de extração. De acordo com a solicitação do cliente, é feita uma mistura de laranjas de diferentes especificações para se atingir as características desejadas. Dos bins, os frutos vão para as mesas de lavagem (lavadoras de escovas rotativas), compostas de esguichos na parte superior e escovas de material plástico na parte inferior para remoção de toda a sujeira aderida à casca. Água condensada oriunda do evaporador de suco é usada para lavar os frutos. Ao mesmo tempo, as escovas na parte inferior realizam a limpeza dos frutos mecanicamente, os quais são transportados pelas escovas e limpos, com ou sem auxílio de detergentes (Yamanaka, 2008).

4.3.4 Seleção e Classificação

Após a lavagem, ficam evidentes alguns defeitos que podem prejudicar a qualidade do produto final. Então é feita uma segunda escolha com inspeção visual, removendo o refugo manualmente da linha de extração, garantindo a qualidade (Ferrara, 2003). Frutos estragados por pragas, cortados e amassados, são retirados e enviados à fábrica de ração. Finalizada a seleção, as laranjas vão para classificadores que as separam por tamanho sendo então encaminhadas às linhas de extração (Yamanaka, 2008).

4.3.5 Extração do suco

A extração é a operação mais importante no processamento. Para obter o máximo rendimento e a melhor qualidade, todo cuidado é tomado, pois existem frutas com tamanhos diferentes e os compostos químicos encontrados em seus tecidos podem alterar o sabor e aparência, deixando o produto final indesejável. A boa classificação da etapa anterior resulta em garantia do assentamento da fruta nos copos e cortadores, aplicando pressão uniforme (Ferrara, 2003).

As máquinas de extração são o coração da empresa e onde ocorre a separação: do suco de laranja; da emulsão que dará origem ao óleo essencial; do bagaço, que se transforma em farelo de polpa cítrica; e da polpa, que dará origem ao *pulp-wash* (Yamanaka, 2008).

Existem dois tipos de extratoras: *Brown*, que corta as frutas em duas metades, que por sua vez são prensadas contra extratores rotativos similares aos extratores domésticos; e as extratoras da FMC, que são constituídas de dois copos em forma de dedos que se interpenetram, comprimindo a laranja inteira. O modelo de extratora adotado por todas as empresas nacionais do setor é o da FMC. Na Figura 30, pode-se visualizar uma unidade extratora FMC e em detalhes os copos em forma de dedos. O copo inferior é dotado de um tubo através do qual o suco escoava. Cada máquina contém cinco pares de copos e tem capacidade para processar até 500 laranjas por minuto (Ferrara, 2003).

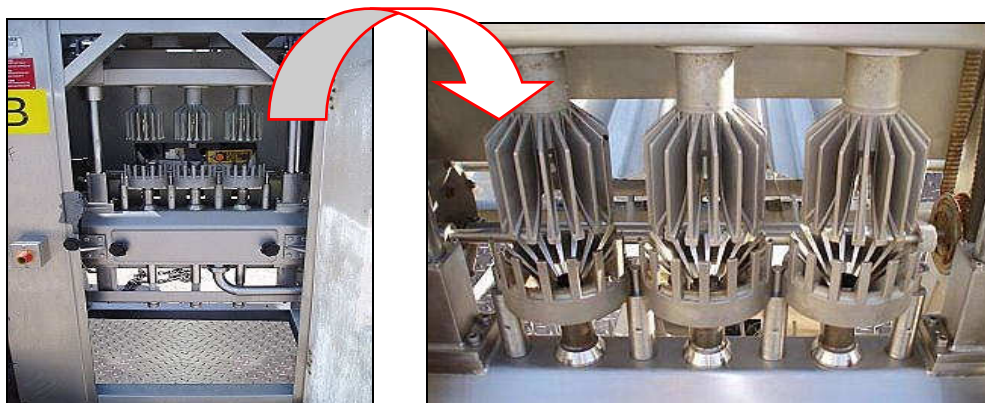


Figura 30. Extrator FMC – 1998 Bertuzzi Citristar Juice Extractor (Genemco Catalog)

Assim, o processo de extração do suco pode ser dividido em quatro fases (Yamanaka, 2008):

- 1) A laranja é colocada automaticamente no copo inferior.
- 2) O copo superior desce comprimindo a fruta contra o cortador inferior localizado na extremidade do tubo coador, que abre um orifício na fruta, através do qual o suco escoar, sem entrar em contato com a casca. Esse tubo construído de tela perfurada retém parte da polpa e as demais partes sólidas, impedindo que estas venham a se incorporar ao suco.
- 3) A extração é completada com a compressão do material retido dentro do tubo coador.
- 4) A casca é expelida por um espaço anular no copo superior e as membranas e sementes saem pelo orifício central do elemento que comprime o material existente no interior do tubo coador, na fase final de extração.

Um esquema simplificado do processo de extração em máquina FMC é ilustrado na Figura 31.

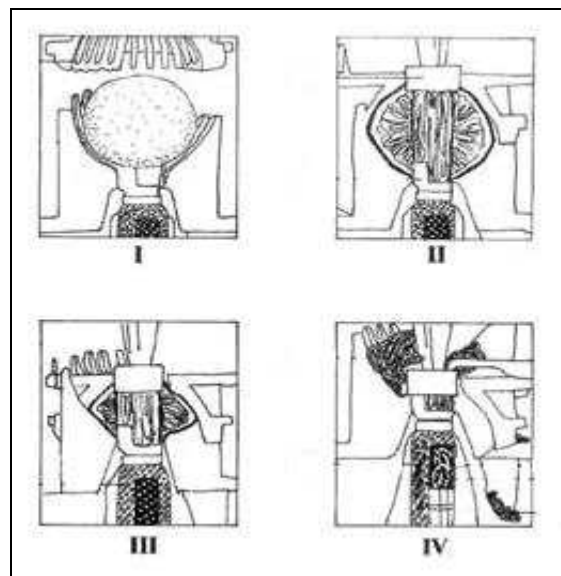


Figura 31. Esquema simplificado do processo de extração em máquinas FMC.

Fonte: FAO & WHO, 2000.

Ainda no processo de separação nas extratoras, o bagaço e a casca se unem em uma rosca sem fim e são transportados para uma outra rosca de recebimento do bagaço geral de todo o processo. Uma outra rosca sem fim recolhe os bagacilhos e a emulsão água-óleo, chamada de emulsão pobre, referente ao estouro das bolsas de óleo contidas na casca. Já o suco polposo é conduzido por outra tubulação por gravidade até os turbo filtros (Ferrara, 2003).

4.3.6 Ajuste do teor de polpa (Turbo Filtros ou *Finishers*)

O suco armazenado vai para a etapa de ajuste de polpa, o qual é realizado por *finishers* ou turbo filtros (Yamanaka, 2008). Este equipamento é responsável pela separação dos sólidos insolúveis do suco, tais como células de laranja, fragmentos de casca e semente, etc. O processo, conhecido como filtragem do suco primário, é executado com rotação de 600 rpm e é regulado pela pressão e pelo nivelamento do turbo (Ferrara, 2003).

Os *finishers* são cilindros de aço inox em cujo interior, armações com telas de tecido sintético fazem o papel de filtros. A Figura 32 apresenta um modelo deste equipamento. O ajuste é feito em etapas e de acordo com o pedido do cliente, mas em geral, ao final do ajuste o teor de polpa estará em torno de 4% (Yamanaka, 2008). Assim, o suco é conduzido para os tanques de alimentação de centrifuga para ajuste de cor e as células de laranja vão para uma segunda prensagem para não haver perdas na eficiência. Após a segunda prensagem os resíduos ou células são encaminhados para a rosca central de bagaço (Ferrara, 2003).



Figura 32. Finisher (Genemco Catalog)

4.3.7 Pasteurização e Concentração do Suco

Segundo Yamanaka (2008), o suco já ajustado no teor de polpa, vai por tubulações para os evaporadores à vácuo de múltiplo efeito. O vácuo é gerado por *colunas barométricas* com ciclo fechado de circulação da água empregada.

Antes do primeiro estágio dos evaporadores, há a pasteurização do suco e começo do processo de concentração. A pasteurização inativa os microrganismos responsáveis pela degradação do suco de laranja e a pectinesterase, enzima cuja ação forma ácidos pectínicos que arrastam o material colorido que confere a turbidez ao suco. Os evaporadores de múltiplo efeito para concentração de suco são chamados de *TASTE*.

O suco com sólidos solúveis totais de 10 a 11 Brix iniciais sai ao final com teor de 65 Brix, padrão de qualidade do FCOJ. No processo de evaporação, o suco perde sua fração volátil em que estão as essências. Por ser um produto de alto valor comercial, todos os evaporadores têm sistemas recuperadores de essências. Elas podem ser reincorporadas ao suco ou serem armazenadas separadamente como produto a ser vendido.

No processo de concentração, há a obtenção de sucos concentrados com teores de sólidos solúveis variáveis. É comum a mistura (*blends*) de sucos de características diferentes para uniformizar o que já foi produzido. A blendagem ocorre também para ajustar o suco às solicitações dos clientes. Os *blenders* são tanques de mistura de suco, sem maiores complexidades. Na etapa de blendagem é que as essências perdidas na concentração são reincorporadas ao suco de laranja.

4.3.8 Resfriamento e Armazenamento

O suco concentrado do último efeito do evaporador chega aos resfriadores flash penetrando neles por meio de bicos injetores, numa atmosfera de baixa pressão absoluta. O líquido evapora instantaneamente diminuindo a temperatura para 18 °C. Em seguida, trocadores de calor que utilizam glicol ou solução alcoólica como líquido de resfriamento abaixam a temperatura do suco a - 7 °C. O resfriamento do líquido de resfriamento é feito por amônia. O suco resfriado é encaminhado aos tanques de armazenamento.

O sistema de estocagem a granel é chamado no setor de “*tank-farms*”. Nestes tanques o suco fica armazenado até o seu transporte por caminhões-tanque para o porto (Yamanaka, 2008).

4.3.9 Obtenção de Subprodutos do Suco

4.3.9.1 Óleo Essencial

A fabricação do óleo essencial ocorre paralelamente ao processamento de suco. Quando o fruto é pressionado nos copos da extratora, as bolsas de óleo da casca se rompem. Anéis em volta dos copos jogam jatos de água que removem o óleo que está na casca. Da mesma forma que o suco, a emulsão água-óleo vai para o piso térreo da planta, onde estão posicionados os finishers, que removem os sólidos da emulsão, e as centrífugas. No processo de extração do óleo há três etapas de separação do óleo por centrifugação (Yamanaka, 2008).

Na primeira etapa de concentração a água separada é chamada de água amarela, que é encaminhada para a fábrica de ração. As águas da segunda etapa de centrifugação (clarificação) são redirecionadas para as extratoras (remoção do óleo essencial da casca) e para o processo de ração. O polimento é a etapa final de centrifugação. A seguir, ocorre a winterização, que é a separação de ceras presentes no óleo pelo resfriamento dele até que as ceras e ácidos nele presentes se cristalizem. As ceras são responsáveis pela turbidez do óleo essencial, sendo que após a separação, as ceras vão para o processo de fabricação da ração. Os óleos extraídos durante a extração do suco são chamados de “cold-pressed oils”. A descarga das centrífugas passa por um evaporador destinado exclusivamente a recuperação de óleos cítricos, o *d’oiler* (Yamanaka, 2008).

4.3.9.2 Farelo de polpa cítrica

As cascas de laranja, sementes, polpas e demais resíduos são enviados para a fábrica de ração. Cal é incorporada ao bagaço para liberação de água e acerto do pH. A umidade inicial é de 82%. Moinhos reduzem a pedaços os resíduos que são encaminhados para um tanque de reação cujo transporte é

efetuado por meio de calhas dotadas de roscas sem fim. Nesta operação ocorre a mistura da cal com a massa, que é prensada para remover a umidade presente, gerando o denominado “licor de prensagem” ou “licor prensado”. Este passa por peneiras estáticas e vibratórias para separação de sólidos, que são adicionados à massa moída e passa posteriormente por um evaporador de múltiplos efeitos, onde é concentrado e dá origem ao melão cítrico (Yamanaka, 2008).

Por sua vez, a massa é encaminhada para secadores rotativos, geralmente usando gases aquecidos pela queima de óleo, para a remoção da maior parte da umidade. O produto dos secadores é uma palha com 7 a 8 % de umidade. Esta é processada nas peletizadoras para se obter pellets que são enviados aos resfriadores (conjuntos de esteiras dotados de ventiladores para resfriar os pellets) antes de serem armazenados em silos metálicos (Yamanaka, 2008).

4.3.9.3 Pulp-Wash

Como vimos anteriormente, na produção do FCOJ há o ajuste do teor de polpa do suco por intermédio dos finishers ou turbo-filtros. A polpa que foi retirada no processo de ajuste é usada para fabricação do **pulp-wash** e enviada a um novo conjunto de finishers, sendo lavada com o condensado recuperado do TASTE, onde se obtém um suco com BRIX inferior ao FCOJ. O **pulp-wash** é concentrado em evaporadores para perder água e a polpa exaurida vai para a fábrica de ração (Yamanaka, 2008).

Este subproduto pode ser combinado com o suco obtido dos extratores para o aumento do rendimento primário ou vendido separadamente para a formulação de outras bebidas (FAO & WHO, 2000).

4.3.9.4 D-limoneno

O D-limoneno é o componente mais expressivo presente na casca da laranja. É responsável pelo odor que se pode sentir nas proximidades de uma planta de processamento de suco.

Por estar concentrado na casca, o D-limoneno é obtido junto com a fabricação de ração. Na fabricação de ração para gado ocorre a moagem dos resíduos com cal, para acerto de pH e liberação de água. Após esta operação, o transporte é realizado por roscas sem fim até uma série de prensas onde se extrai o licor de prensagem, o "*liquor press*" (Yamanaka, 2008). Este licor passa por uma bateria de peneiras para a remoção de sólidos e então é enviado para um evaporador de múltiplo efeito. Nesse sistema de evaporação, o D-limoneno é extraído no 2º estágio. O condensado recuperado é composto de água e D-limoneno. Deixado em repouso, ocorre a separação por decantação do D-limoneno (Yamanaka, 2008).

A Figura 33 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção da indústria cítrica descrito neste capítulo.

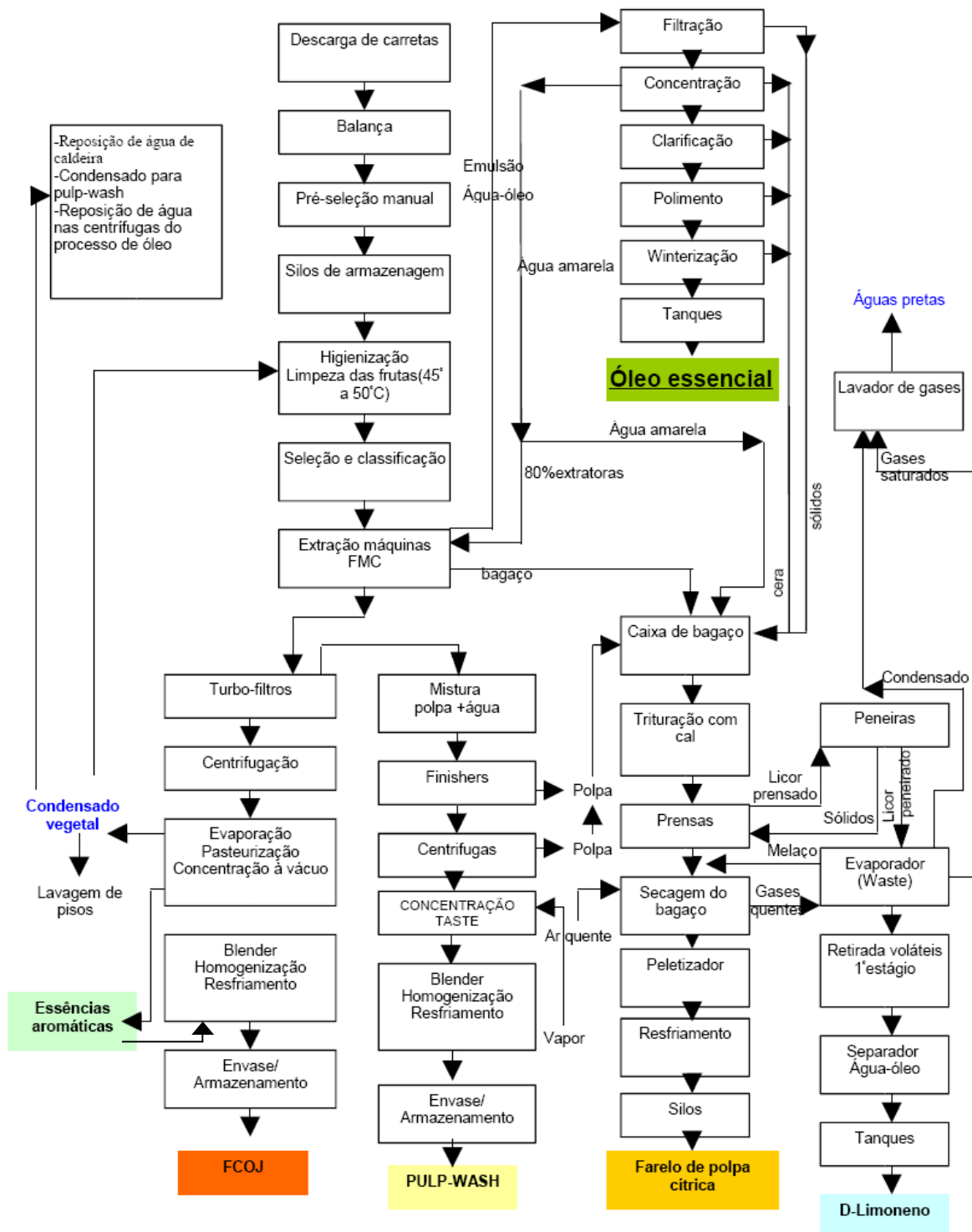


Figura 33. Fluxograma do processo de produção de suco cítrico e subprodutos

Fonte: Yamanaka, 2008

4.4 Estudo de caso em uma planta industrial de suco cítrico

Neste estudo são usados os dados de processo apresentados por Thevendiraraj *et al.* (2003), que utilizaram programação matemática linear baseada na tecnologia pinch para a obtenção de propostas para a redução do consumo de água limpa em uma planta de suco cítrico na Argentina.

A planta opera em regime contínuo e apresenta um consumo de água fresca de 240,3 t/h. O contaminante limitante é a DQO (demanda química de oxigênio), que se faz presente também na água fresca que alimenta a planta, no valor de 30 ppm.

Segundo estes autores, ocorreu um desenvolvimento fenomenal da indústria cítrica ao longo dos últimos anos em termos do tamanho de plantas, diversidade e sofisticação das tecnologias de produção. A Figura 34 apresenta as principais etapas de produção da planta cítrica. Todas as partes da fruta cítrica podem ser utilizadas industrialmente e transformadas em produtos comercialmente rentáveis; o principal produto é o suco da fruta cítrica (na forma concentrada), com o óleo essencial e a casca desidratada como importantes subprodutos.

As principais etapas envolvidas na planta são: seleção e limpeza das frutas, extração e tratamento do suco, tratamento da casca e tratamento da emulsão. Pode-se observar na Figura 34, que o consumo de água fresca ocorre tanto na produção do suco quanto nas plantas de tratamento da emulsão e da casca desidratada. A água proveniente do tratamento do suco já é reusada nas outras plantas.

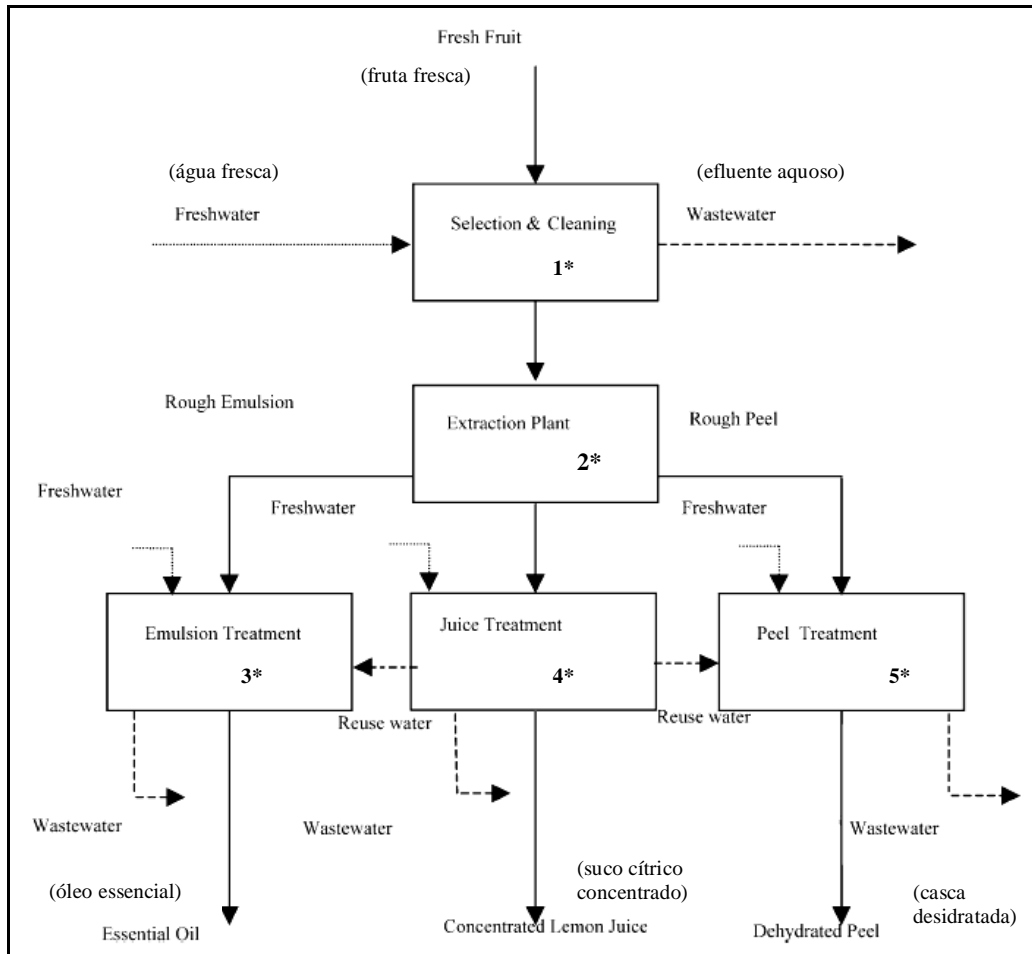


Figura 34. Principais etapas de produção de uma planta cítrica (Thevendiraraj *et al.* (2003)).
 * 1 - Seleção e Limpeza, 2 - Planta de extração do suco, 3 - Planta de tratamento da emulsão,
 4 - Planta de tratamento do suco e 5 - Planta de tratamento da casca.

Neste processo, segundo o autor, onze operações que utilizam água foram identificadas e estão disponíveis na Figura 35. A operação 1 de envase, é a única que não opera continuamente. Assim, o seu efluente não será considerado para reúso.

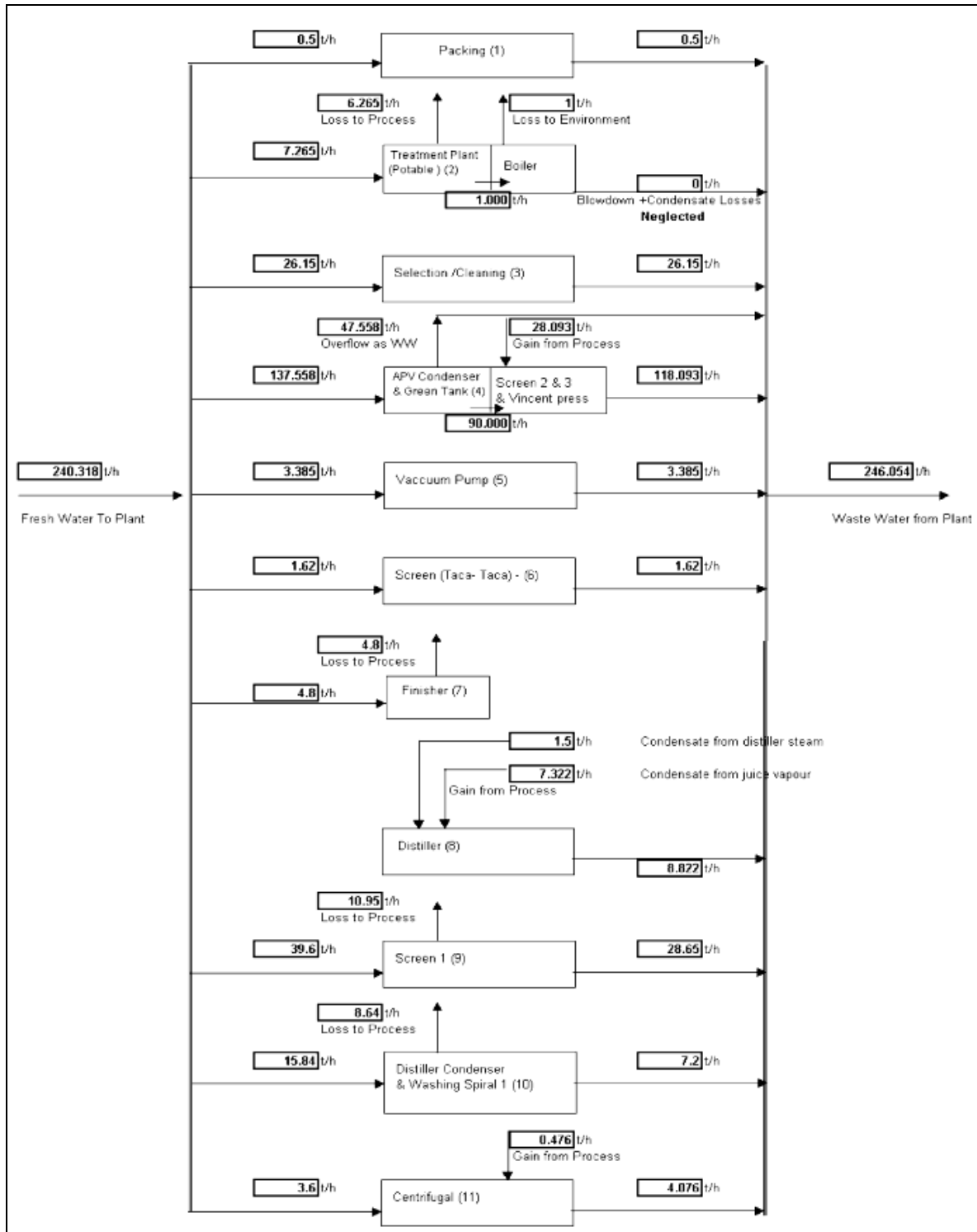


Figura 35. Rede existente do processo em Thevendiraraj *et al.* (2003).

A seguir estão descritas as operações que utilizam água, relacionadas aos dados da Figura 35.

- 1) Envase (Packing): Operação de embalagem na qual a água limpa é utilizada para lavagem e limpeza geral.
- 2) Planta de tratamento de água (Treatment plant): Água fresca usada para a preparação de água potável (esta água é perdida para o processo, onde é consumida diretamente na centrífuga da planta de tratamento de suco e no moinho de martelo da planta de tratamento da casca) e para a preparação de água mole, que é usada como alimentação na caldeira.
- 3) Seleção/Limpeza (Selection/Cleaning): Operação na qual a água é usada principalmente para lavar, limpar e transportar a fruta fresca antes do processo de extração. Como esta operação possui vazão fixa, parte dessa água é reciclada (alimentando esta mesma operação) e o restante sai como efluente. Esta etapa é a segunda maior consumidora de água na planta.
- 4) Condensador APV (APV Condenser): Esta operação é a maior consumidora de água fresca no resfriamento do vapor de suco quente proveniente da estação de evaporação. Parte dessa água de resfriamento que deixa o condensador como efluente aquoso está disponível como potencial para reúso em outras operações (como por exemplo, na operação 9 que consiste na lavagem da casca). A água remanescente é usada para operações de lavagem (Tela 2 e 3), porém não foram especificadas que tipo de lavagem seriam estas.
- 5) Bomba de vácuo (Vacuum Pump): Operação onde a água é usada para produzir vácuo na seção de tratamento do suco da planta.
- 6) Tela Taca-Taca (Screen Taca-Taca): Operação na planta de tratamento de emulsão onde a água é usada para o arraste de sólidos produzidos nesta operação. Esta operação apresenta vazão fixa assim como a operação 3 (Seleção e Limpeza).
- 7) Finalizador de Óleo (Finisher Condor): Operação na planta de tratamento de emulsão onde a água é alimentada para ajudar a deslocar os sólidos para dentro do finalizador.
- 8) Destilador (Distiller): Operação na planta de tratamento de emulsão não alimentada por água fresca, mas sim ganho de água do processo como condensado. O condensado do condensador APV é utilizado para recuperar

algum óleo remanescente presente na lama que deixa o finalizador condor. O vapor injetado para a destilação junto com o vapor de água condensado é destinado como efluente aquoso.

- 9) Tela 1 (Screen 1): Operação na planta de tratamento da casca na qual a água é alimentada para lavagem da casca tratada. Parte desta água é perdida para a casca e a água remanescente deixa o processo como efluente aquoso.
- 10) Condensador (Condenser & Washing Spiral 1): Operação alimentada por água para condensar o D-limoneno à líquido. Esta água é então destinada para a lavagem em espiral nº. 1 da planta de tratamento de casca antes de ser destinada como efluente aquoso. Parte desta água é perdida para o processo, para a casca.
- 11) Centrifugação (Centrifugal): Operação na planta de tratamento de emulsão na qual a água é adicionada mais uma vez para arraste de qualquer material suspenso como a polpa fina do efluente aquoso da centrífuga. Há um ganho de água proveniente da polpa.

O Quadro 4 apresenta os dados operacionais referentes às operações citadas e visualizadas na Figura 35. Pode-se notar que só foram disponibilizadas (de forma clara) as concentrações de saída das operações 5 e 9. Nas demais operações foram disponibilizadas apenas informações subjetivas em relação aos dados de concentração de saída, o que as levou às apresentadas no Quadro 5 e comentadas a seguir.

Quadro 4. Dados operacionais da planta de produção de suco cítrico.

OPERAÇÃO	f_e (t/h)	f_s (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)
1. Envase	0,50	0,50	30	-
2. Planta de Tratamento	7,26	0,00	30	-
3. Seleção/Limpeza	26,15	26,15	30	-
4. Condensador APV	137,56	47,56	30	-
5. Bomba de vácuo	3,38	3,38	30	50
6. Tela Taca-Taca	1,62	1,62	30	-
7. Finalizador de Óleo	4,80	0,00	30	-
8. Destilador	0,00	8,82	-	-
9. Tela 1	39,60	28,65	30	2674
10. Condensador + Lavagem espiral	15,84	7,20	30	-
11. Centrífuga	3,60	4,08	30	-

Cabe ressaltar que muitas informações apresentadas no trabalho de referência estavam desordenadas e até controversas. Foram considerados os dados mais consistentes e de acordo com a realidade para gerar as concentrações na tabela de oportunidades.

As operações 2, 4, 5 e 10 requerem apenas água fresca como alimentação. A operação 5 apresenta uma concentração de saída baixa de 50 ppm. Já a concentração de saída da operação 9 é alta (2674 ppm) e não é apropriada para reúso antes de tratamento prévio.

As operações 3, 6, 9 e 10 geram efluentes altamente contaminados que não são indicados para reúso em outras operações. Desta forma, em Thevendiraraj *et al.* (2003), apenas foi declarada a concentração máxima de saída da operação 9 (2674 ppm). Esta concentração foi então considerada para a concentração de saída das operações 3, 6 e 10, como observado no Quadro 5.

Utilizando a Eq. (A1.1), a quantidade de massa transferida do contaminante (DQO) é calculada, devendo ser mantida em cada operação. O Quadro 5 apresenta estes valores de Δm em kg/h.

Para a aplicação do DFA, operações que apresentam ganho ou perda de água são divididas em duas partes. A primeira é aquela com vazão constante e a segunda representa o ganho ou a perda de água. Desta forma, na Quadro 5, as operações 4.2, 9.2 e 10.2 representam perda de água, e a operação 11.2 ganho de água.

Quadro 5. Dados com considerações e quantidade de massa transferida – Planta Cítrica.

OPERAÇÃO	Vazão (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (kg/h)
1. Envase	0,50	30	50	0,01
2. Planta de Tratamento	7,26	30	-	0,22
3. Seleção/Limpeza	26,15	30	2674	69,14
4.1. Condensador APV	47,56	30	30	0,00
4.2. Condensador APV	90,00	30	-	2,70
5. Bomba de vácuo	3,38	30	50	0,07
6. Tela Taca-Taca	1,62	30	2674	4,28
7. Finalizador de Óleo	4,80	30	-	0,14
8. Destilador	8,82	-	2674	23,59
9.1. Tela 1	28,65	30	2674	75,75
9.2. Tela 1	10,95	30	-	0,33
10.1 Condensador + Lavagem espiral	7,20	30	2674	19,04
10.2. Condensador + Lavagem espiral	8,64	30	-	0,26
11.1 Centrífuga	3,60	30	100	0,25
11.2 Centrífuga	0,48	30	-	0,01

Em relação às concentrações máximas de DQO de entrada e saída das operações, apenas foram declaradas em Thevendiraraj *et al.* (2003) as seguintes informações: a operação 7 possui uma concentração máxima de entrada permitida de 500 ppm; as operações 3 e 6, podem alcançar uma concentração máxima de entrada de 300 e 500 ppm, respectivamente.

Ainda segundo Thevendiraraj *et al.* (2003), neste processo, apenas as operações 4, 5 e 11 permitem que seus efluentes sejam reusados.

Quase 90% das operações operam em temperatura ambiente com exceção da operação 8, que produz efluente aquoso a 90°C. Além disso, esta corrente de saída é altamente contaminada e não é recomendada para reúso. Assim, foi assumida uma concentração de 2674 ppm de DQO; que poderia ser até maior do que o assumido, porém não influenciaria na aplicação do método DFA, pois esta corrente não foi tomada para reúso.

Em Thevendiraraj *et al.* (2003) foi realizada uma análise de sensibilidade e determinou-se que a concentração de entrada máxima das operações 6, 7 e 11 fosse 500 ppm.

Assim, a partir das concentrações máximas de entrada e saída e mantendo a quantidade de massa transferida constante, as vazões limite foram recalculadas e são apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6. Dados operacionais limites da planta de produção de suco cítrico

OPERAÇÃO	$C_{e,máx}$ (ppm)	$C_{s,máx}$ (ppm)	Δm (kg/h)	f_{limite} (t/h)
1. Envase	30	50	0,01	0,50
2. Planta de Tratamento	30	-	0,22	7,26
3. Seleção/Limpeza	300	2674	69,14	29,12
4.1. Condensador APV	30	30	0,00	47,56
4.2. Condensador APV	30	-	2,70	90,00
5. Bomba de vácuo	30	50	0,07	3,38
6. Tela Taca-Taca	500	2674	4,28	1,97
7. Finalizador de Óleo	500	-	0,14	0,29
8. Destilador	-	2674	23,59	8,82
9.1. Tela 1	30	2674	75,75	28,65
9.2. Tela 1	30	-	0,33	10,95
10.1 Condensador + Lavagem espiral	30	2674	19,04	7,20
10.2 Condensador + Lavagem espiral	30	-	0,26	8,64
11.1 Centrífuga	500	600	0,25	2,52
11.2 Centrífuga	500	-	0,01	0,14

4.4.1 Diagramas de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para máximo reúso

Respeitando as restrições impostas pelo processo e declaradas anteriormente, obteve-se, para máximo reúso, o Diagrama de Fontes de Água da Figura 36, onde se observa o reúso dos efluentes das operações 4, 5 e 11. O efluente da operação 4, com grande potencial para reúso, foi utilizado diretamente nas operações 3, 6, 7, 9 e 11. O efluente da operação 5 foi totalmente utilizado na operação 3; e o efluente da operação 11 nas operações 3 e 7. O consumo de água externa a 30 ppm foi reduzido para 181,33 t/h, uma

redução de 24,54 % em relação ao consumo inicial de 240,3 t/h. A Figura 37 apresenta a rede de transferência de massa relativa ao DFA da Figura 36.

Porém, a fim de nivelar em iguais condições de comparação este trabalho e o de referência (Thevendiraraj *et al.*, 2003), foi gerado um novo DFA para máximo reúso, apresentado na Figura 38. Neste DFA, o reúso do efluente da operação 5 e 11 na operação 3 foram evitados uma vez que a rede gerada em Thevendiraraj *et al.*, 2003 (para máximo reúso e com menor redução de água) não os fez. Porém, cabe ressaltar que não há restrição para estes respectivos reúsos neste processo. O consumo de água a 30 ppm foi reduzido para 184,84 t/h, alcançando uma redução de 23,1%. A Figura 39 apresenta a rede obtida. Observou-se que este resultado mostrou-se melhor ao obtido no trabalho de referência de Thevendiraraj *et al.*, 2003, o qual apresentou uma redução de 21,6% para máximo reúso.

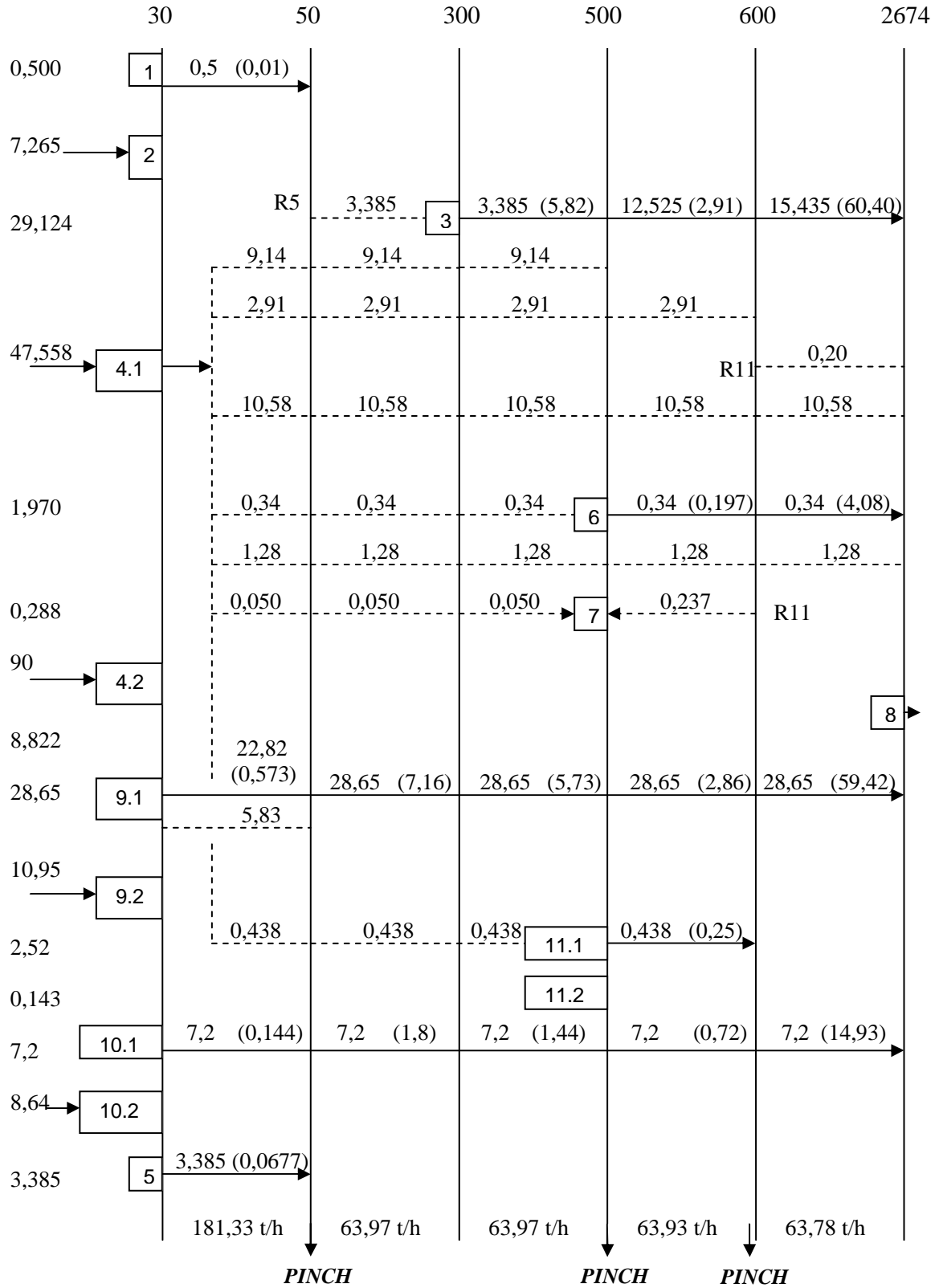


Figura 36. Diagrama de Fontes de Água 1 para Máximo Reúso - Suco Cítrico

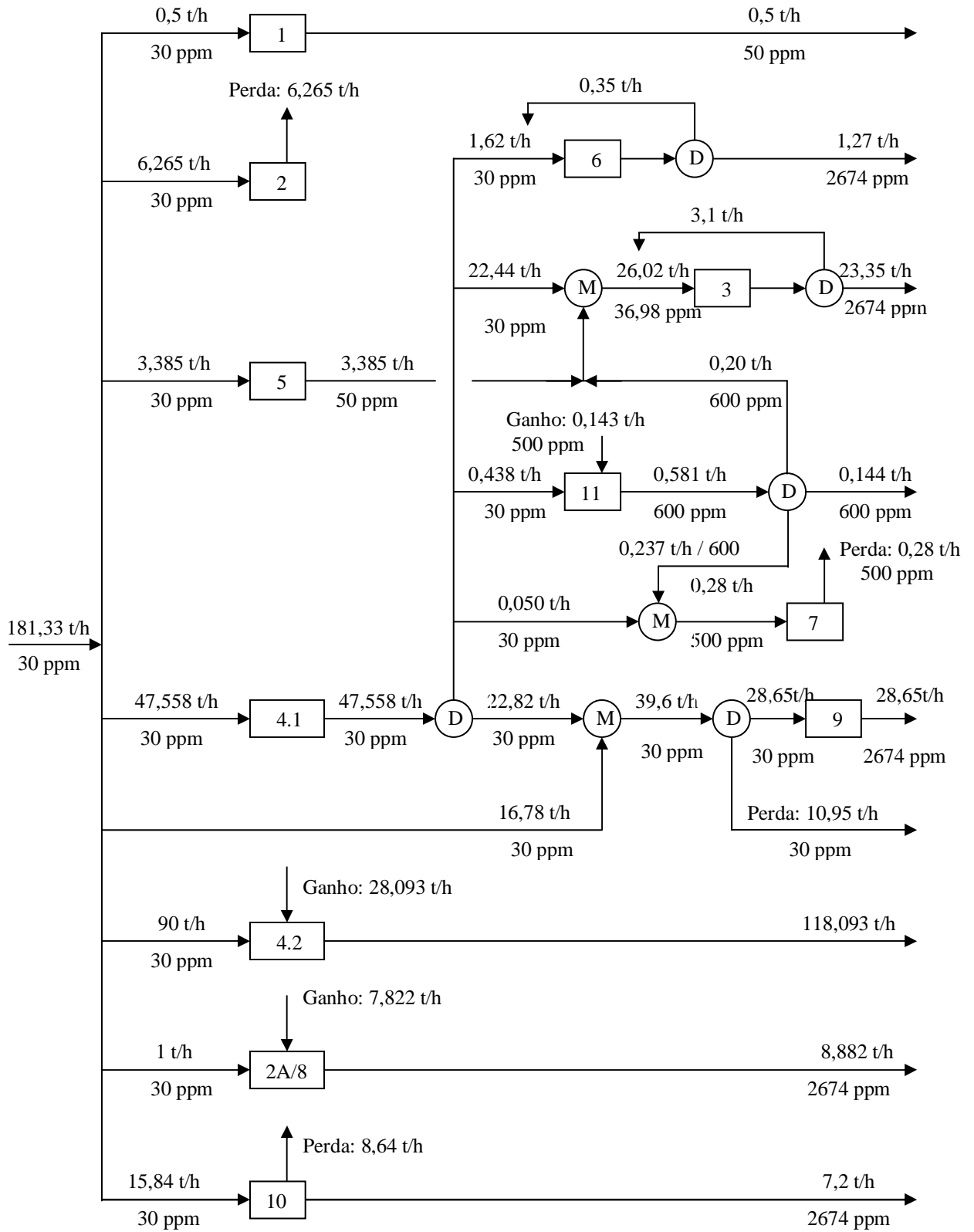


Figura 37. Rede de Transferência de Massa 1 para Máximo Reúso – Suco Cítrico

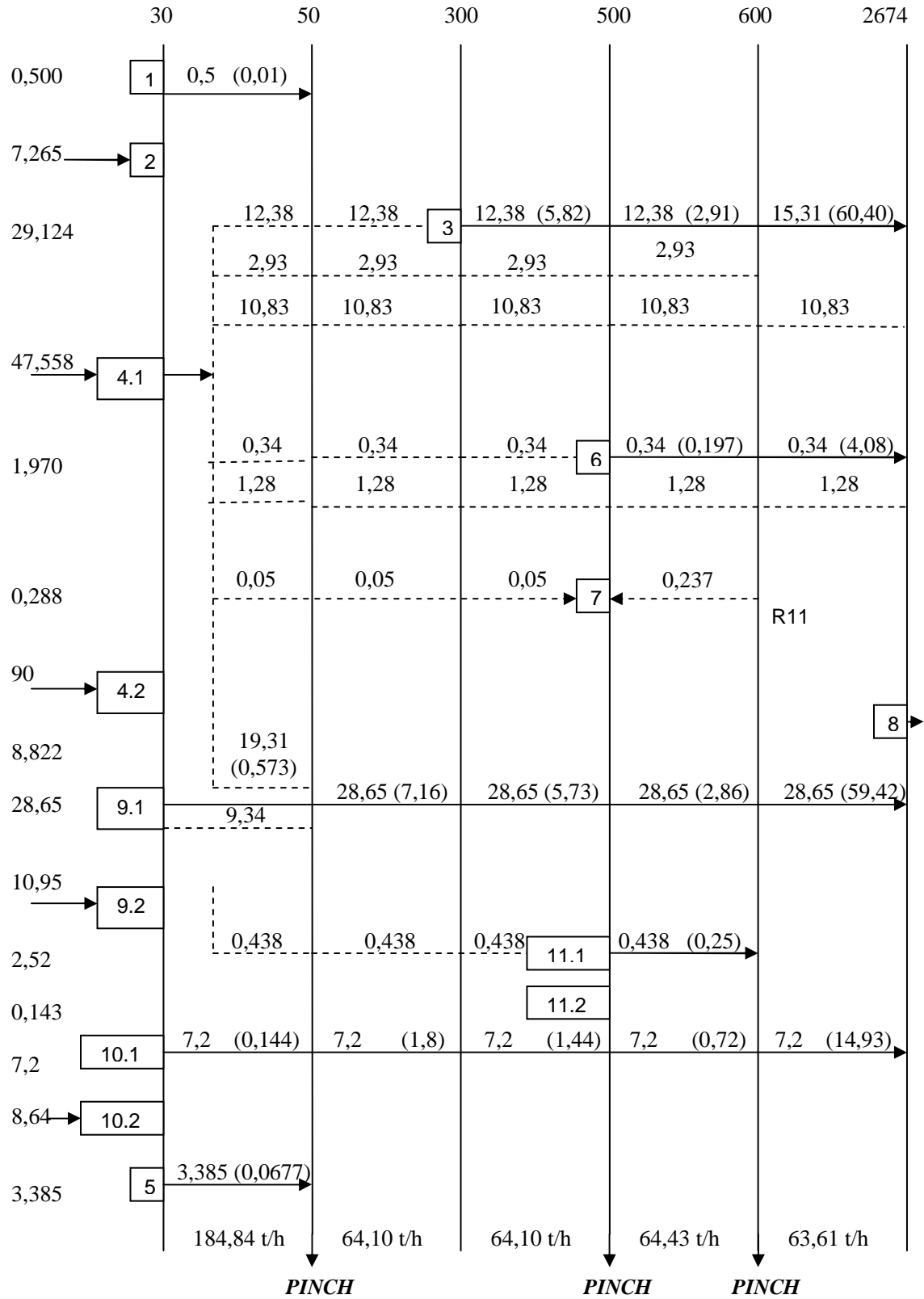


Figura 38. Diagrama de Fontes de Água 2 para Máximo Reúso - Suco Cítrico

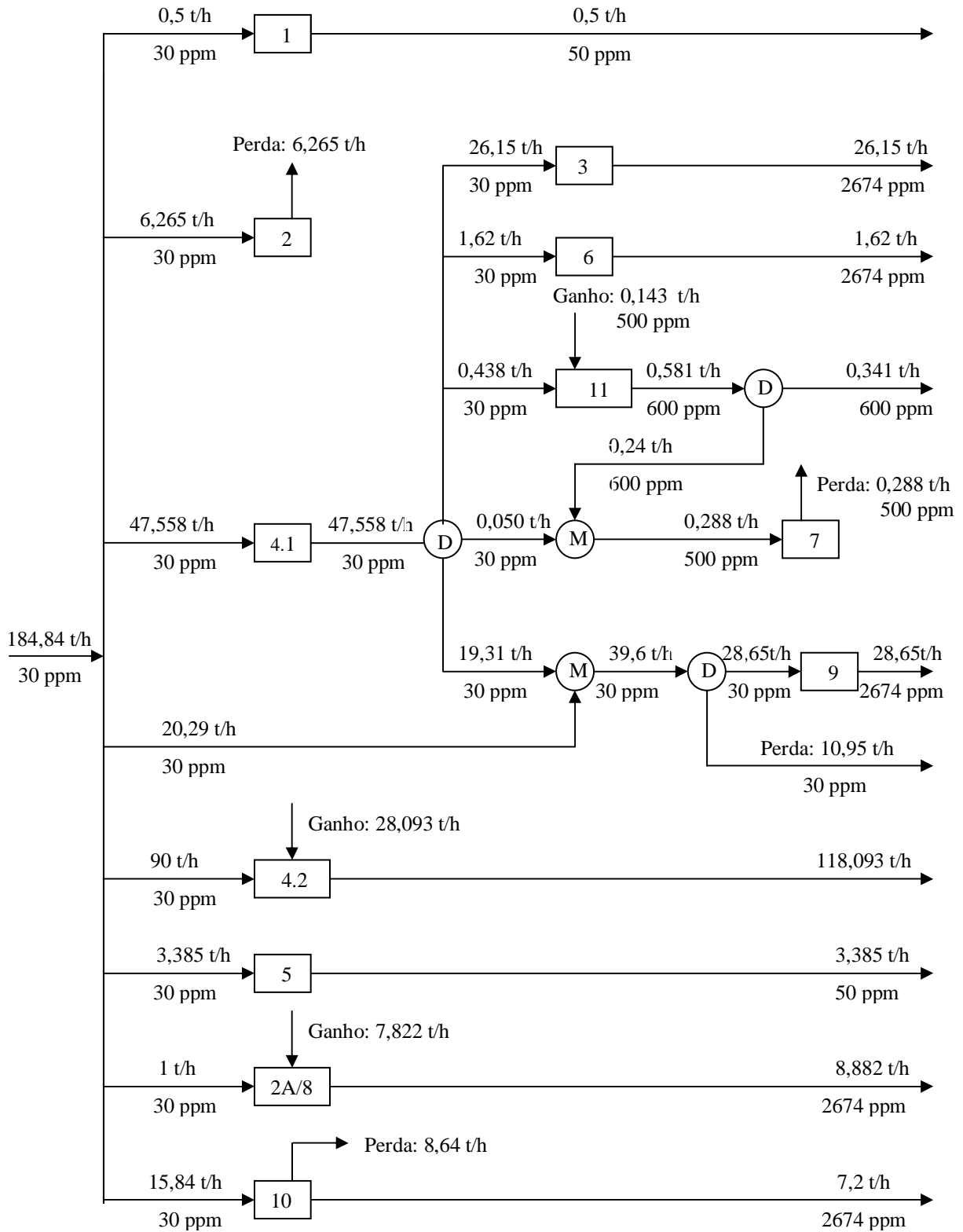


Figura 39. Rede de Transferência de Massa 2 para Máximo Reúso - Suco Cítrico

4.4.2 Diagramas de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para regeneração e reúso

Uma vez que não há a possibilidade de reúso das outras correntes disponíveis, lança-se mão de um processo de regeneração e reúso na tentativa de alcançar maior redução no consumo de água e geração de efluentes. A unidade regenerativa do trabalho de Thevendiraraj *et al.*, 2003 foi definida com uma concentração de saída de DQO de 5 ppm, arbitrariamente definida pelo autor; e o efluente escolhido para regeneração foi o da operação 3 (Seleção e Limpeza). Esta unidade de regeneração não foi especificada pelo autor, porém foram sugeridas algumas possibilidades: separação por gravidade, filtração, membranas, carvão ativado, tratamento biológico, etc.

No presente estudo, para aplicação do DFA (regeneração e reúso) será mantida a opção de regenerar o efluente da operação 3 a 5 ppm e a escolha do regenerador será feita mais adiante para uma melhor avaliação econômica do processo.

Assim, foi gerado o DFA para regeneração e reúso, sendo apresentado na Figura 40, onde se pode observar a presença de duas fontes de água (uma regenerada a 5 ppm e a fonte externa a 30 ppm). A capacidade máxima calculada em Thevendiraraj *et al.*, 2003 de água regenerada proveniente da operação 3 é de 25,6 t/h. Vale ressaltar que a água regenerada a 5 ppm foi utilizada apenas na operação 9, respeitando o que foi realizado no trabalho de referência.

Na Figura 41 é apresentada a rede de transferência de massa para regeneração e reúso, correspondente ao DFA da Figura 40, onde observa-se o consumo de água externa a 30 ppm de 175,50 t/h e de água regenerada a 5 ppm de 5,96 t/h. A redução no consumo de água foi de 26,97%. A fim de reduzir ainda mais o consumo de água, foi gerado o DFA da Figura 42, onde a água regenerada (5 ppm) foi utilizada não somente na operação 9 mas também nas operações 5 e 10, totalizando 16,5 t/h de vazão regenerada. A rede de transferência de massa correspondente pode ser visualizada na Figura 43.

A corrente a ser regenerada é o efluente da operação 3, que é resultante da lavagens das frutas. Esta pode conter carga orgânica e partículas

suspensas. O processo de regeneração escolhido para a remoção da DQO foi a nanofiltração, com 99,8% de eficiência. Esta tecnologia, entre outras, é aplicada a diferentes tipos de contaminantes: inorgânicos, orgânicos, dissolvidos, suspensos e biológicos (Doerr *et al.*, 1998). Porém, como já mencionado anteriormente, em Chmiel *et al.* (2002) são indicadas três etapas de tratamento para garantir a qualidade da água na indústria de sucos: 1) Bioreator de membranas, 2) Nanofiltração e 3) Desinfecção UV. Na avaliação econômica deste trabalho será considerada apenas a nanofiltração, em virtude da falta de dados econômicos em relação aos outros dois tratamentos.

Como pode-se observar na Figura 43, o consumo de água externa a 30 ppm foi de 164,91 t/h, o que significa uma redução de 31%, muito próximo ao obtido no trabalho de referência de Thevendiraraj *et al.* (2003) que foi de 30%.

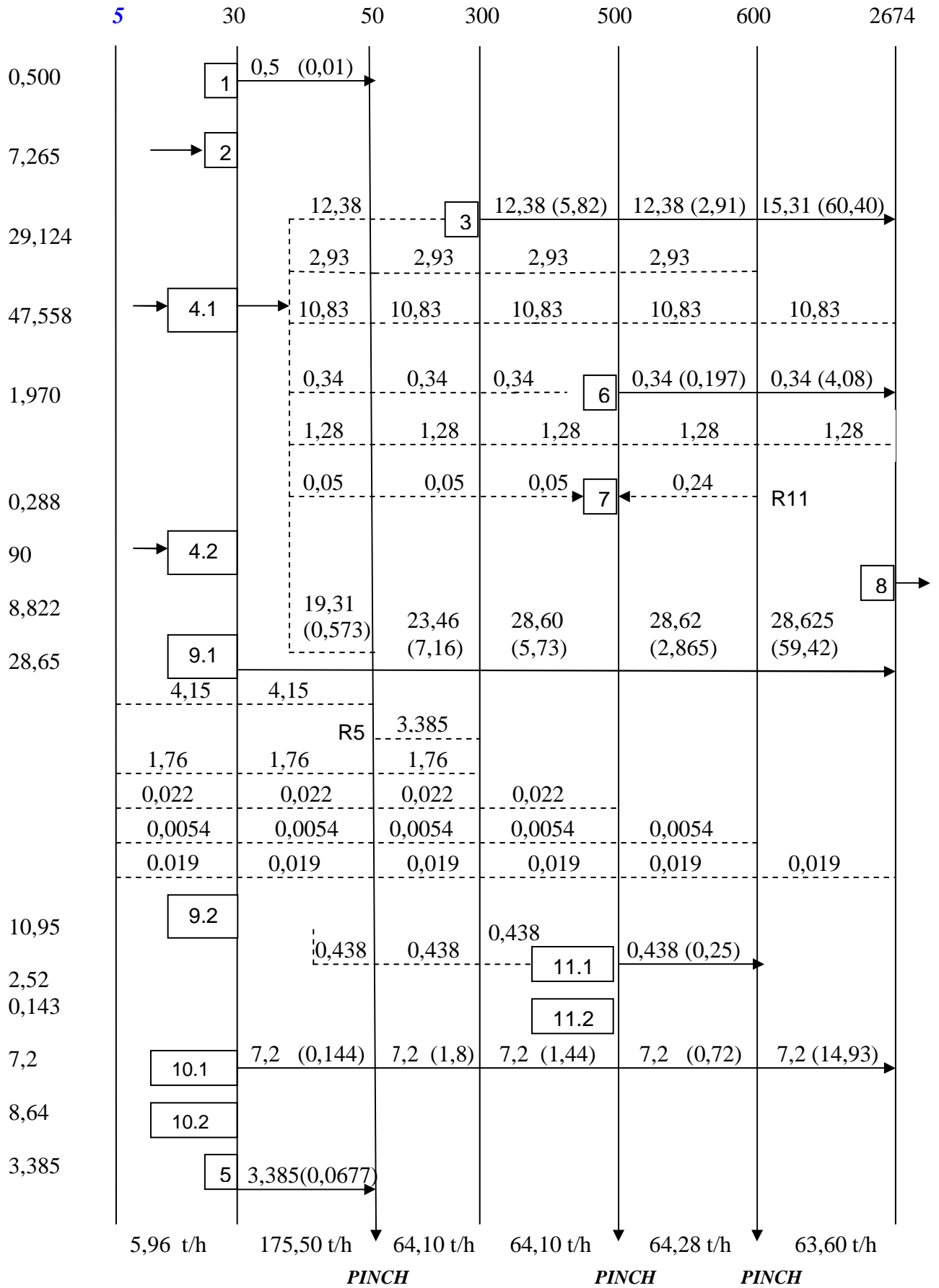


Figura 40. Diagrama de Fontes de Água 1 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico

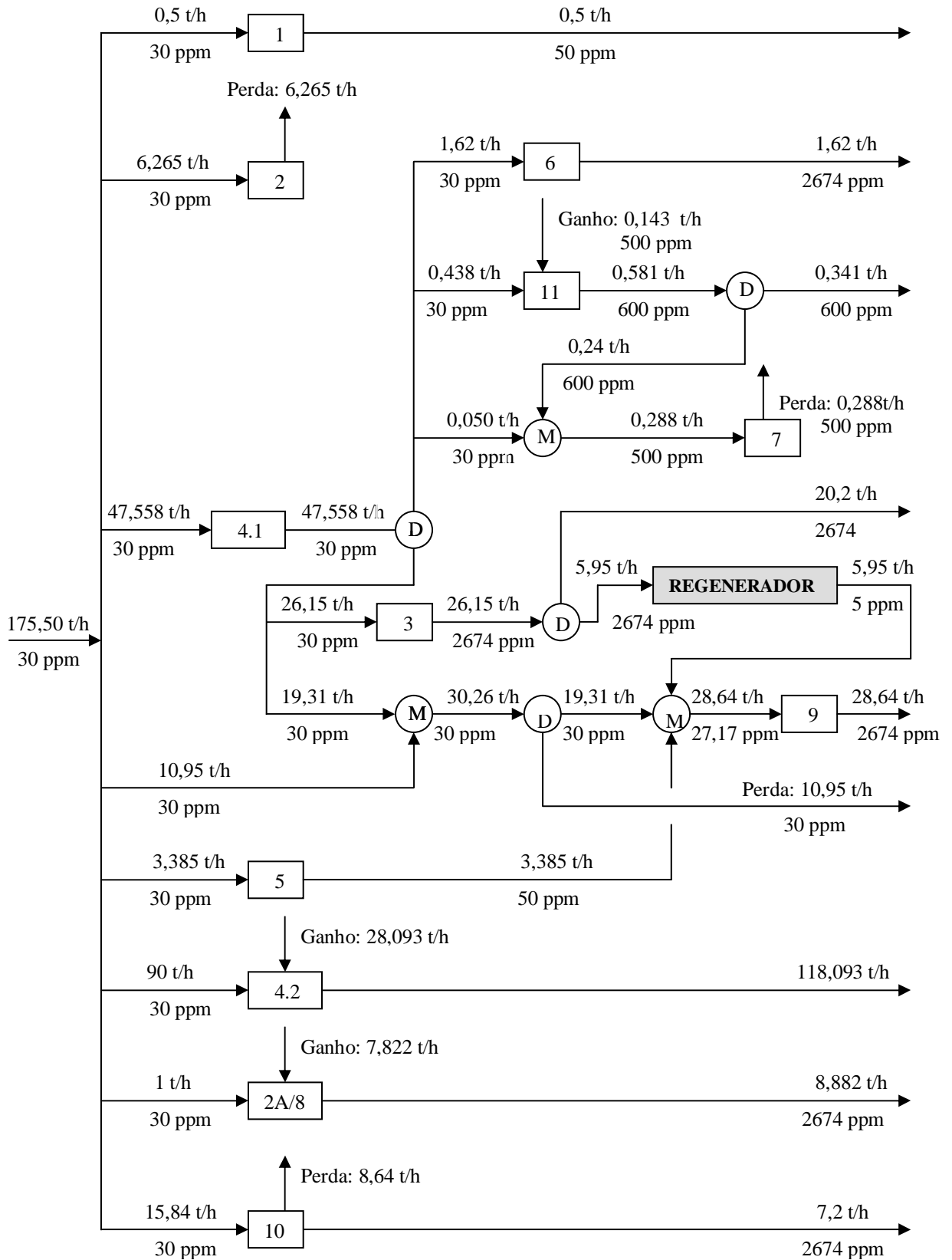


Figura 41. Rede de Transferência de Massa 1 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico

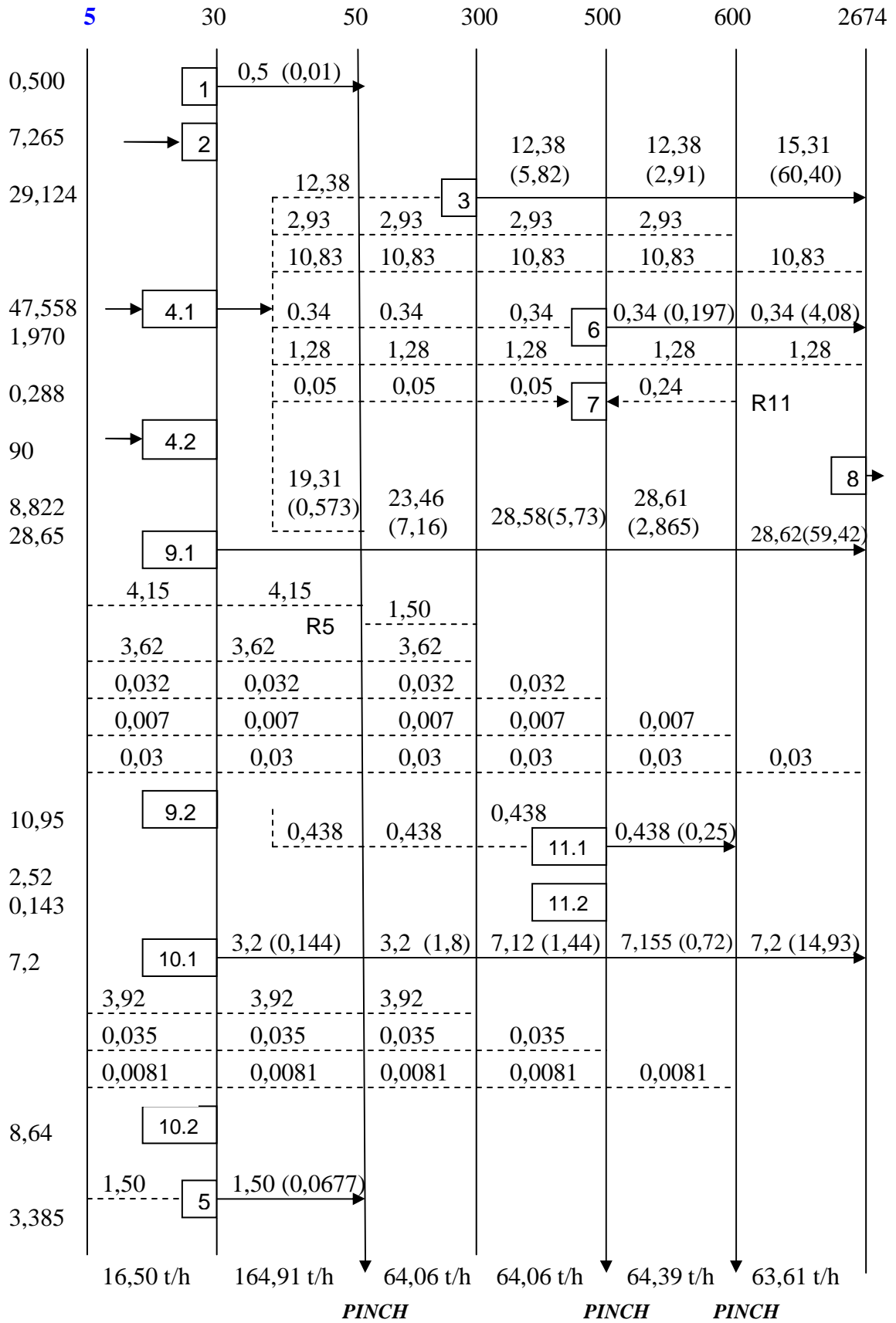


Figura 42. Diagrama de Fontes de Água 2 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico

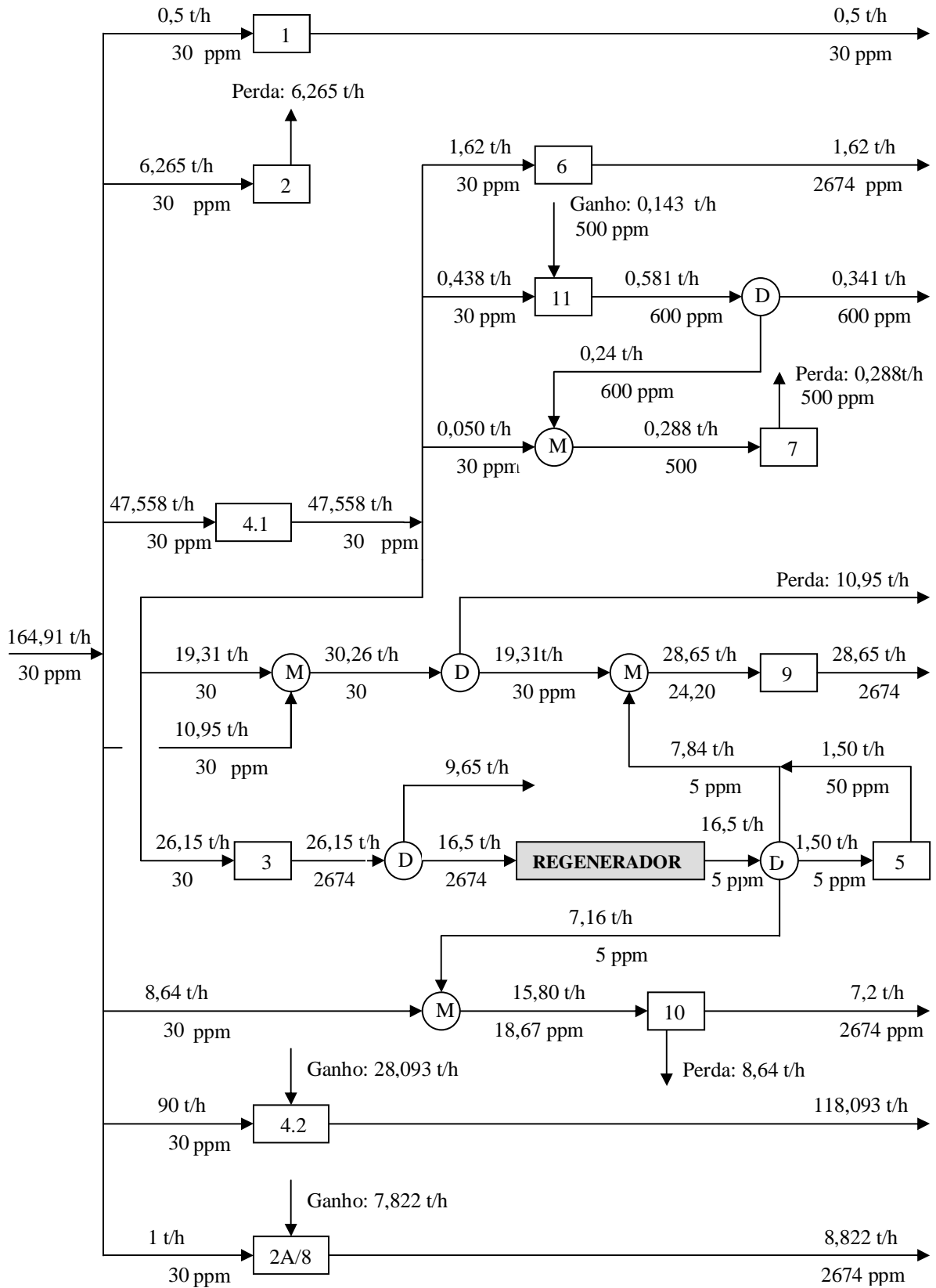


Figura 43. Rede de Transferência de Massa 2 para Regeneração e Reúso - Suco Cítrico

4.5 Avaliação Econômica

As estimativas dos custos de capital e de operação para o tratamento biológico foram baseados em Gunaratnam *et al.* (2005). O tratamento do efluente final da indústria em estudo não é mencionado em Thevendiraraj *et al.* (2003), porém foi considerado o tratamento biológico para este estudo. F é a vazão que entra na unidade de tratamento:

- Custo de Capital para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$)} = 12600 F (t/h)^{0,7}$$

- Custo de Capital anualizado para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$/a)} = 12600 F (t/h)^{0,7} \times 0,1$$

- Custo Operacional para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,0067 F (t/h),$$

onde F= 194,76 t/h para máximo reúso (segunda rede gerada para máximo reúso) e F= 165,23 t/h para regeneração e reúso (segunda rede gerada para regeneração e reúso).

O custo para o suprimento de água é \$0,2/t e a planta opera a 8600 horas anualmente. Assim, o custo com a água pode ser calculado por:

- Custo Operacional para suprimento de água:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,2 F (t/h)$$

onde F= 184,84 t/h para máximo reúso e F= 164,91 t/h para regeneração e reúso.

Os custos com a regeneração por nanofiltração foram calculados segundo proposta de ElDefrawy e Shaalan (2007). As expressões apresentadas já estão atualizadas através do Índice de Marshall & Swift para o ano de 2003 e através da taxa de inflação de 3% para o ano de 2006.

- Custo de Capital para regeneração por nanofiltração:

$$\text{Custo (\$)} = 405 F(m^3/d)^{1,0014}$$

- Custo de Capital anualizado para regeneração por nanofiltração:

$$\text{Custo (\$/a)} = 405 F(\text{m}^3/\text{d})^{1,0014} \times 0,1$$

onde F é a vazão a ser regenerada em m³ por dia. A vazão F é igual a 16,5 t/h (16,5 m³/h).

- Custo Operacional para regeneração por nanofiltração:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,1 F (\text{t/h})$$

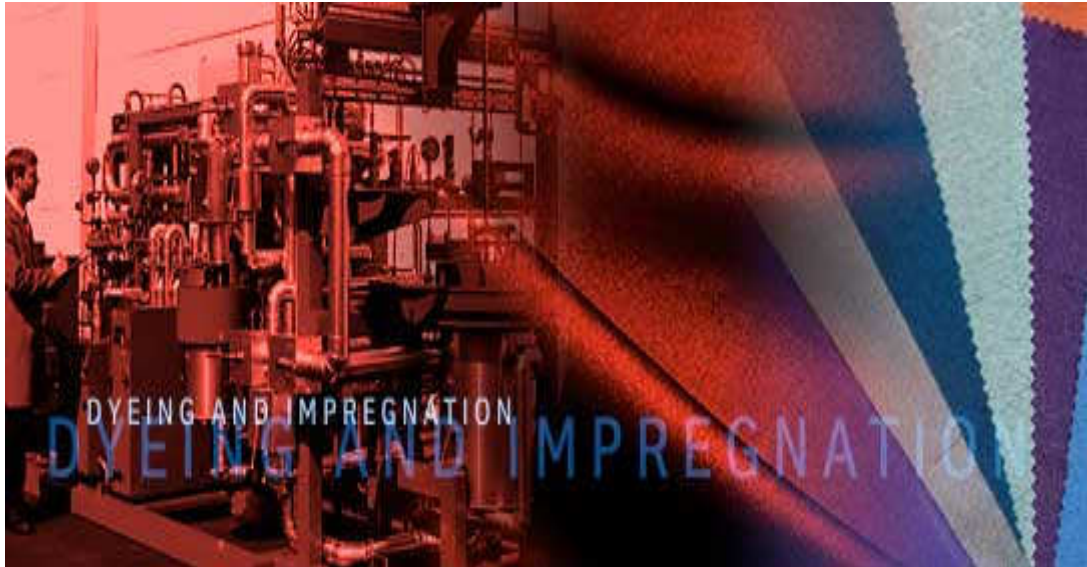
A Tabela 17 apresenta os resultados dos custos e demonstra boas indicações da viabilidade econômica da opção de regeneração e reúso por nanofiltração para a indústria de suco cítrico em estudo, com um custo total anual de \$ 368 509,99. Porém, é necessária uma avaliação econômica mais profunda para verificar se a utilização das três etapas proposta em Chmiel *et al.* (2002) (Bioreator de membranas, Nanofiltração e Desinfecção UV), que garantem a qualidade da água para a indústria de sucos, seria viável e se teria um tempo de retorno considerável.

Tabela 17. Avaliação econômica – Indústria de Suco Cítrico. Custos Anuais em \$/a.

Custos	Processo Original	Máximo reúso	Regeneração (nanofiltração) e reúso
Custo operacional p/ suprimento de água externa	413 316	317 924,80	283 645,20
Custo operacional para tratamento biológico	13 846,09*	11 222,07	9 520,55
Custo de capital para tratamento biológico	-	50 468,50	44 981,38
Custo operacional p/ regeneração por nanofiltração	14 190**	-	14 190
Custo de capital p/ regeneração por nanofiltração	-	-	16 172,86
Custo anual total	441 352,09	379 615,37	368 509,99

* considerou-se que o tratamento do efluente da planta existente também é biológico e que a vazão a ser tratada é a mesma que entra na planta.

** considerado o mesmo valor do caso de regeneração (por nanofiltração) e reúso, uma vez que não se conhece o processo de regeneração existente na planta.



CAPÍTULO 5

A INDÚSTRIA TÊXTIL

Capítulo 5. A indústria têxtil

5.1 O consumo de água na indústria têxtil

Segmento de grande importância na economia brasileira, a indústria têxtil possui um dos principais pólos do país e da América Latina situado em Santa Catarina (Freitas, 2002).

A indústria têxtil requer elevados volumes de água para produção de tecido e, conseqüentemente, gera elevados volumes de águas residuárias. A literatura, entretanto, registra grande variação de consumo de água devido aos diversos produtos, processos e equipamentos empregados (Melo, 2005). Para se ter uma idéia, segundo Melo (2005), o consumo de água na indústria têxtil é de cerca de 117 litros por cada quilo de tecido produzido, em contra partida, segundo Freitas *et al.* (2002), o consumo de água é de 150 litros por cada quilo de tecido produzido só no beneficiamento (etapa que consome maior quantidade de água).

A diminuição no consumo de água em seus vários processamentos tem sido uma das metas da indústria têxtil, nos últimos anos. Notadamente na área de beneficiamento e/ou tinturaria, os esforços têm sido mais intensos, haja vista que esta representa cerca de 90% do consumo geral da indústria (Melo, 2005). Esta área compreende as etapas de preparação (purga, alvejamento), tingimento e lavagem do tingimento.

Segundo Souza *et al.* (2006), o consumo de água no processo de lavagem do tingimento é muito grande, sendo de 28,06 m³/h por máquina.

Além do consumo alto de água, a indústria têxtil gera efluentes na ordem de 100L/kg de produto, que são altamente contaminados pela presença de corantes e poluentes tóxicos, sendo caracterizados pela alta DQO e pela presença de componentes não biodegradáveis (ElDefrawy e Shaalan, 2007).

5.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria têxtil

Freitas (2002) caracterizou os afluentes e efluentes do processo de beneficiamento (alveamento e tingimento) da indústria têxtil, através de ensaios físicos (cor, turbidez, temperatura, densidade) e químicos (pH, alcalinidade parcial e total, condutividade, dureza, ferro, alumínio e matéria orgânica, determinada pela demanda química de oxigênio), e a partir destes dados avaliou a possibilidade de minimização e reúso direto e indireto dos efluentes. Foi dada ênfase à reutilização dos efluentes do alveamento, uma vez que é possível a reutilização direta ou com diluições com água industrial, para ajuste de alguns parâmetros que possuem teores superiores às tolerâncias admitidas. Aos efluentes que não permitiram reutilização direta foram propostas alternativas tecnológicas, como processos de separação envolvendo membranas. Segundo o autor, o efluente do tingimento requer tratamento prévio para sua reutilização. Estimou-se que 20% do total de efluentes gerados no alveamento podem ser reutilizados diretamente. Vale ressaltar que as possibilidades de reúso foram tomadas por inspeção e não por método sistemático. Foi estimada uma possibilidade de reúso de forma direta de aproximadamente 37,17% e indireta de 61,05% no processo de beneficiamento (alveamento e tingimento).

Ujang *et al.* (2002) apresentaram um estudo de caso realizado em uma planta têxtil no sentido de minimizar seu efluente aquoso, assim como o consumo de água. Como ferramenta foi utilizada a análise do pinch da água, também conhecida como tecnologia do pinch da água, e que é um tipo de integração mássica envolvendo operações que consomem água. Este estudo focou-se na estratégia de reúso máximo e regeneração com reúso. A aplicação da tecnologia pinch focou-se na unidade de beneficiamento, onde o consumo de água é maior e compreendeu as seguintes etapas: o cozimento (pré-alveamento), a mercerização e o alveamento. Vale ressaltar que as etapas de desengomagem e lavagem após tingimento também fazem parte da unidade de beneficiamento e também consomem muita água, porém não foram

incluídas na análise deste trabalho. O parâmetro principal, ou seja, o contaminante representativo escolhido foi a demanda química de oxigênio (DQO), por ser, segundo os autores, o parâmetro mais apropriado devido à carga orgânica alta presente na indústria têxtil. Foi utilizado o software *Water Design* para resolver a modelagem de equações e propor a estrutura da rede de água. Para máximo reúso, o consumo de água da rede proposta foi de 35,84 t/h, alcançando uma redução de 17,8% no consumo de água em relação ao consumo inicial da planta de 43,61 t/h. Para regeneração com reúso, o consumo de água foi de 21,45 t/h, o que representa uma economia de 50,8%. No entanto, na rede para regeneração com reúso, o efluente a ser regenerado e a operação a receber o reúso não foram apresentados no trabalho; apenas foi colocado que a vazão regenerada é de 19,52 t/h. A análise de custo excluiu o custo de capital e alcançou uma redução no custo operacional de U\$ 27 725/ano para máximo reúso e de U\$ 80 017/ano para regeneração e reúso.

Twardokus (2004) estudou a viabilidade de reúso direto das correntes líquidas de efluentes têxteis oriundas do processo de tingimento e enxágüe de tecidos. Embora existam na literatura alternativas para o reúso das águas de correntes efluentes no processo de tingimento da indústria têxtil, onde é sugerida a utilização para a mesma cor, ou ainda o reúso das águas de enxágüe para outras etapas do processo têxtil, este trabalho teve o diferencial de verificar o impacto dos reúsos na qualidade do tingimento quando se usa corantes reativos em substrato de algodão nas indústrias brasileiras. Foram investigados opções de reúso para três intensidades de cores: clara, média e escura. A seleção destas três cores teve como objetivo verificar o comportamento da cor no substrato tinto, frente à variação no teor de sólidos totais ocasionada pelo reúso de águas do banho de tingimento e do 1º enxágüe, com a opção de diluição com água da E.T.A. As opções de reúso foram feitas por inspeção e não por método sistemático. Optou-se por reutilizações de efluentes em processos de mesma cor do que os que os deram origem. O autor concluiu que para as cores claras e médias, todas as opções de reúso das águas apresentaram bons resultados, já para cor escura

observa-se que devido um teor maior de sólidos totais e absorvência, as correntes de efluentes provenientes do banho de tingimento foram rejeitadas ou ficaram no limite de tolerância.

Melo (2005) apresenta em sua dissertação uma proposta de reúso de correntes aquosas de efluentes, visando aumentar a eficiência no uso de insumos, água e energia, através da simulação e otimização do processo produtivo da lavanderia das indústrias têxteis. Foi desenvolvido um algoritmo computacional para a determinação das possibilidades de reúso. Primeiramente, o autor simulou três casos de teste, casos hipotéticos, para validação do algoritmo proposto. Em seguida, foram simuladas três lavanderias reais catarinenses, para as quais foram feitas simulações das condições operacionais de cada empresa e feitas novas propostas de outras condições operacionais a fim de verificar a influência dos parâmetros modificados no processo. O parâmetro representativo escolhido foi a DQO. Os valores das concentrações do contaminante DQO e as vazões das correntes de entrada e saída foram apresentadas, porém as concentrações limites de DQO não foram disponibilizadas neste trabalho. Os autores concluíram que o modelo proposto no programa faz uma modelagem real do processo de uma lavanderia contínua, uma vez que os dados preditos pelo modelo estão com muita boa concordância com os obtidos junto ao processo industrial. Além disso, foi possível simular várias possibilidades de reúso para um único caso.

Assim como em Melo (2005), Souza *et al.* (2006) utilizaram a simulação como ferramenta na análise das possibilidades de reutilização direta de efluentes aquosos da indústria têxtil. O modelo de simulação foi proposto para os processos de lavagem contínuos (após tingimento) através da implementação de um algoritmo computacional, sendo possível a simulação de várias possibilidades de reúso. Para isto, foi tomado como estudo o processo de lavagem de uma fábrica. As concentrações limites de DQO também não foram disponibilizadas neste trabalho. Foi utilizada a plataforma *Matlab* apenas para o tratamento de dados numéricos. O processo otimizado proposto consumiu 10,9 L água/kg de produto seco, gerando uma redução de 16,15% quando comparado com o consumo inicial de 13 L água/kg de produto seco.

5.3 O processo têxtil industrial

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los, a partir do estado cru, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados.

O processo têxtil apresentado a seguir, de acordo com Twardokus (2004), é basicamente dividido em fiação, tecelagem e beneficiamento. No processo de fiação, a matéria-prima (algodão) é processada e não há geração de efluentes líquidos, devido às operações desta etapa ocorrerem na ausência de água. Na etapa de tecelagem ou malharia, os fios tintos ou crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Esta etapa também é um processo que ocorre a seco, não ocorrendo geração de efluentes líquidos.

Na etapa de beneficiamento o substrato têxtil é tratado com o objetivo de adquirir características como cor, toque e estabilidade dimensional. Esta etapa é dividida em:

- Tratamento Prévio ou Preparação: Nesta etapa elimina-se a impureza das fibras e melhora-se a estrutura do substrato têxtil para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento;
- Tingimento: Nesta etapa os substratos têxteis são coloridos;
- Estamparia: Etapa em que é aplicado um desenho colorido sobre o substrato têxtil já tratado;
- Acabamento - São operações que conferem as características desejáveis ao substrato têxtil como brilho, toque, caimento, estabilidade dimensional e outros acabamentos ditos especiais como anti-ruga, impermeável e anti-chama.

As fibras celulósicas são constituídas essencialmente de celulose acompanhada de outros componentes como proteínas, ceras, graxas e gorduras saponificáveis, materiais minerais, açúcares e pigmentos.

Na Figura 44 é apresentado um fluxograma do processo produtivo têxtil, destacando-se as etapas nas quais ocorrem o consumo de água e a geração de efluentes aquosos.

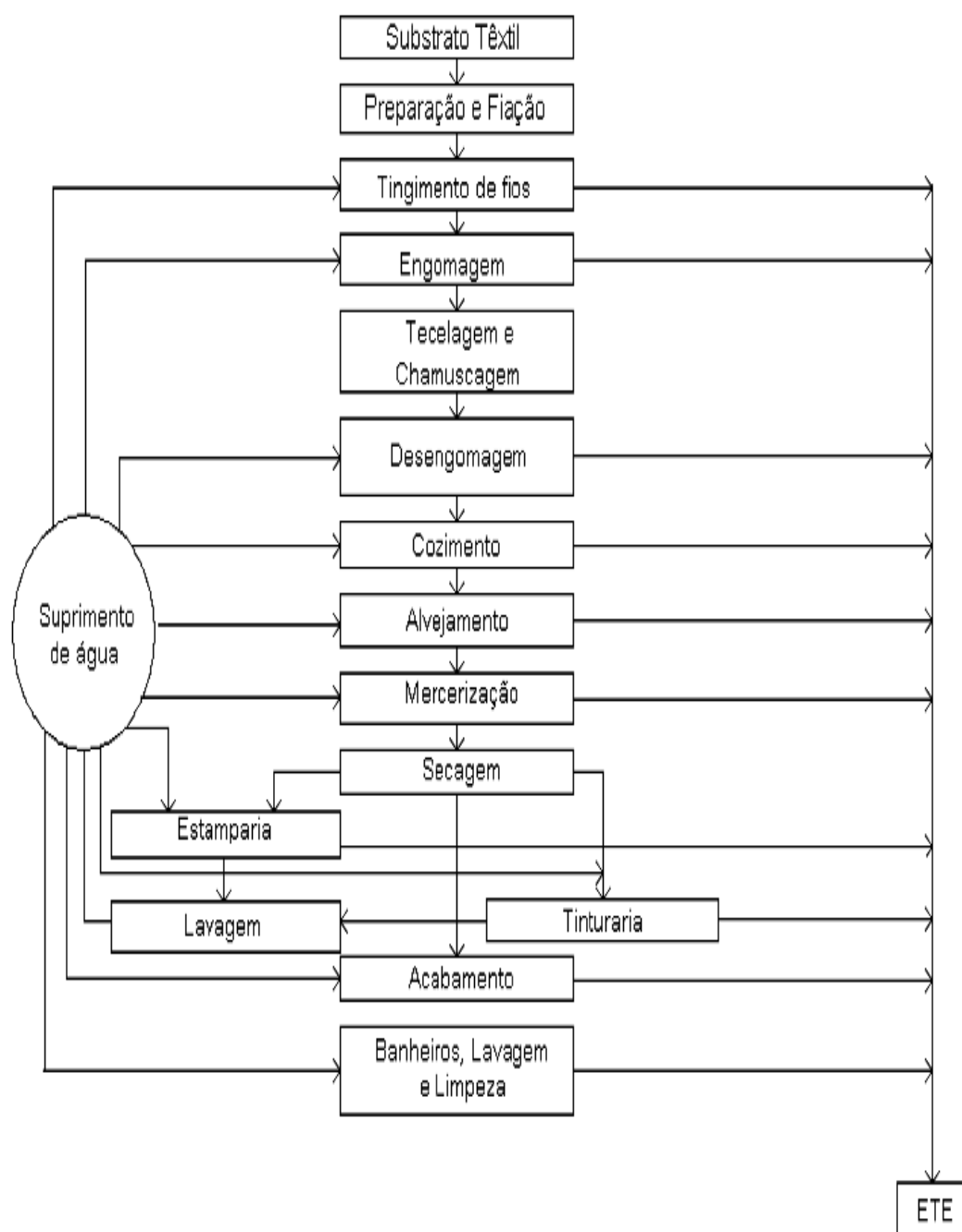


Figura 44. Etapas do processo têxtil

Fonte: Freitas (2002).

Engomagem

Este processo tem como característica a aplicação de uma goma sobre os fios de urdume com o objetivo de aumentar a sua resistência mecânica, de forma a resistirem aos esforços nos teares durante o processo de tecelagem. Em sua maioria são utilizados dois tipos de goma: goma de fécula de mandioca e gomas sintéticas, a base de poli-acrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA). As gomas naturais produzem um efluente biodegradável e são por este motivo preferidas às sintéticas.

Desengomagem

É o tratamento destinado a eliminar a goma e os demais produtos usados na engomagem dos fios de urdume. A desengomagem consiste no tratamento do material têxtil com um produto que torne a goma solúvel em água, facilitando a sua remoção do tecido através de lavagens com água quente ou no processo de cozimento. A remoção da goma torna o material mais absorvente, proporcionando melhores condições para os tratamentos úmidos subsequentes.

Purga

A purga tem como objetivo remover as impurezas dos substratos têxteis como óleo, ceras e gorduras oriundas da natureza da fibra ou do seu processo de fabricação. Este processo pode ser realizado tanto em fibras sintéticas quanto em fibras naturais, e geralmente é aplicado um detergente e um emulgador em meio alcalino.

Pré-alvejamento (Cozimento)

É um processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido através de lavagem. Soluções alcalinas são tipicamente usadas para o cozimento; contudo, em alguns casos soluções solventes também podem ser usadas. O procedimento de cozimento específico, adição de produtos químicos, temperatura e tempo de processo variam com o tipo de fibra, fio e estrutura do tecido. As impurezas podem incluir lubrificantes, sujeira

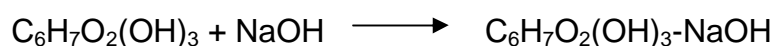
e outros materiais naturais, gomas solúveis em água, agentes antiestáticos e tintas residuais usadas para identificação do fio. Este processo também confere ao material têxtil o melhoramento da hidrofiliidade, que é muito importante para as etapas subseqüentes na cadeia têxtil.

Alveamento

É o tratamento do material têxtil com produtos químicos, objetivando conferir-lhes brancura, preparando o substrato têxtil para tratamentos subseqüentes com o tingimento ou estampagem. Essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras. Com o processo de alveamento elimina-se a coloração amarelada do material têxtil. Os alvejantes químicos mais comuns são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo e do equipamento disponível.

Mercerização

O algodão, quando tratado a frio em uma solução de NaOH 30° Bé, se torna semitransparente, com estrutura arredondada quando visto no microscópio e encolhe muito no sentido longitudinal. A fibra entra em combinação com o álcali, formando o composto denominado álcali-celulose:



O álcali-celulose quando entra em contato com a água de lavagem, é decomposto formando celulose hidratada, diferindo da original nas características físicas e químicas. Esta reação, descoberta por John Mercer em 1848, deu origem ao processo de mercerização, no qual o algodão em peças ou fio é tratado, sob tensão e a frio, em uma solução concentrada de NaOH (27° a 32° Bé) e, em seguida, lavado e neutralizado sempre sob tensão. O algodão adquire com a mercerização um aspecto brilhante e tem um aumento de resistência e de afinidade para com os corantes.

Estamparia

A estamparia é o beneficiamento têxtil que tem por finalidade imprimir desenhos coloridos nos tecidos. Os tecidos são muitas vezes estampados com cores e estampas usando uma variedade de técnicas e tipos de equipamentos. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física.

Para os tecidos, que receberão estamparia em toda a sua extensão, são usados rolos (cilindros de cromo-níquel perfurados) gravados que alcançam toda a peça. Das numerosas técnicas de estampar, a mais comum é tela rotativa (rolos). São usados pigmentos em cerca de 75 a 85% do total das operações de estampagem; não são necessárias etapas de lavagem após o processo de fixação da estampa. Comparados com os corantes, os pigmentos são tipicamente insolúveis e não tem afinidade pelas fibras. Resinas ligantes são usadas para aderir os pigmentos aos substratos. Solventes são usados como veículos para transportar a mistura pigmento e resina para o material têxtil. Após a evaporação dos solventes, permanece a camada de resina e pigmento fixa. Grande quantidade de água é utilizada na limpeza dos rolos (telas rotativas) e quadros de estamparia.

Acabamento

O acabamento é o último beneficiamento recebido pelo material têxtil antes de seguir para o mercado consumidor ou para as confecções. O acabamento tem por finalidade conferir ao material têxtil aspectos que atenda aos desejos do consumidor, atribuindo propriedades especiais ou alterando as características de um determinado artigo.

Este processo pode ser realizado por meio mecânico ou químico no material têxtil, seja ele fibra, fio ou tecido, de forma a melhorar a aparência, brilho, toque, caimento, resistência e estabilidade dimensional. O acabamento mecânico pode envolver cardação, calandragem ou outros tratamentos físicos usados para aumentar o brilho e o toque aos produtos têxteis. O acabamento

químico pode conferir aos produtos têxteis uma variedade de propriedades, desde diminuição da eletricidade estática ao aumento de resistência à chama.

Tingimento

Segundo Freitas (2002) a etapa de tingimento é usada em várias etapas de produção para adição de cor e aumento do valor do produto. Os materiais têxteis são tingidos usando uma ampla gama de corantes, técnicas e equipamentos. Os corantes usados pela indústria têxtil são em grande parte sintéticos, tipicamente derivados do alcatrão e de derivados do petróleo.

No tingimento podem ser usados processos contínuos ou em batelada. No tingimento em batelada, uma certa quantidade de substrato têxtil, geralmente de 100 a 1000 kg, é carregada em uma máquina de tingimento e o substrato é levado a atingir um equilíbrio, ou próximo dele, com a solução do banho que contém o corante. Os auxiliares químicos e as condições do banho são controlados (principalmente temperatura) para se obter as condições ótimas de tingimento. O corante é fixado na fibra usando calor e/ou produtos químicos. O substrato tinto é lavado para remover os corantes não fixados e os produtos químicos. No processo contínuo, o material têxtil é alimentado continuamente em solução de corante com velocidade geralmente entre 50 e 250 metros por minuto. O processo de tingimento contínuo consiste tipicamente na aplicação do corante, fixação do corante com produtos químicos ou calor, e lavagem. A fixação do corante nas fibras ocorre mais rapidamente em tingimento contínuo do que em batelada (Freitas, 2002).

A adsorção e retenção do corante na fibra podem ser químicas, físicas ou ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de adsorção é função de vários fatores, tais como temperatura, pH, auxiliares químicos e tempo (Freitas, 2002).

Equipamento tipo “Jet”

Os equipamentos tipo “jet” são de tingimento de tecido em corda, descontínuo, que também podem realizar os processos de pré-tratamento (purga e pré-alveamento), possuindo diversos princípios de funcionamento. No

caso do equipamento em exemplo, o funcionamento se baseia na circulação simultânea do tecido e do banho, com a injeção direta do banho através do tecido, provocando, desta forma, o movimento do tecido. Alguns equipamentos trabalham sob pressão (quando a temperatura é superior a 95°C) e possuem um dispositivo (leitor eletromagnético) para identificar o local da costura de união das extremidades, que também possibilita determinar o número de voltas que a malha efetua na máquina. A Figura 45 apresenta o esquema representativo do equipamento “jet” (Freitas, 2002).

Estes equipamentos e o processo em geral possuem o desempenho otimizado por um sistema de automação integrado chamado de Sedomaster que controla os equipamentos “jet”, os sistemas de centralização, os sistemas de controle de receitas e colorimetria. Ainda permite a impressão de relatórios informativos contendo dados das diversas variáveis existentes no processo (Freitas, 2002).

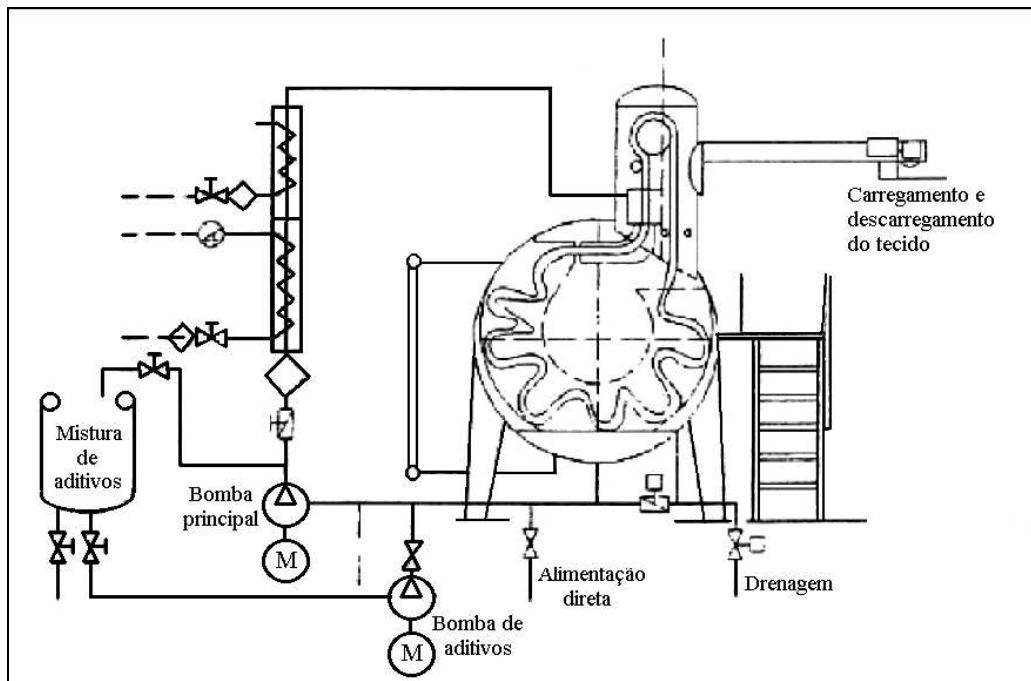


Figura 45. Esquema representativo do equipamento “jet”.

Fonte: Freitas (2002)

5.4 Estudo de caso em uma planta têxtil industrial

Os dados da planta têxtil apresentados em Ujang *et al.* (2002) foram utilizados como base para a aplicação do DFA. Como informado anteriormente, em Ujang *et al.* (2002) foi utilizada a tecnologia *pinch* na minimização de geração de efluentes aquosos, assim como do consumo de água. Esta planta está localizada na Malásia e consome diariamente uma média de 1000 t de água. Para a minimização de água foram consideradas apenas as operações que compreendem o departamento de beneficiamento: o cozimento (pré-alveamento), a mercerização e o alveamento.

O contaminante limitante escolhido por Ujang *et al.* (2002) foi a DQO, por ser o parâmetro mais apropriado devido à alta carga orgânica presente nos processos têxteis. A tabela de oportunidades (Tabela 18) apresenta os dados iniciais do processo. O consumo de água inicial é de 43,61 t/h. Note que o valor da quantidade de massa transferida na operação de cozimento foi corrigido. No trabalho fonte dos dados, o valor não correspondia à vazão e às concentrações de entrada e saída desta operação.

Tabela 18. Dados operacionais iniciais do beneficiamento da planta têxtil.

Operação	f_e (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (kg/h)
1. Cozimento	2,67	0	47	0,12*
2. Mercerização	22,77	0	401	9,13
3. Alveamento	18,17	0	3171	57,62

* Valor ajustado

Na Tabela 19 as vazões e concentrações de entrada e saída máximas estão disponibilizadas, assim como o Δm correspondente.

Tabela 19. Dados limites do beneficiamento da planta têxtil.

Operação	$f_{l,e}$ (t/h)	$f_{l,s}$ (t/h)	$C_{l,e}$ (ppm)	$C_{l,s}$ (ppm)	Δm (kg/h)
1. Cozimento	2,67	2,67	0	47	0,12
2. Mercerização	22,77	22,77	75	476	9,13
3. Alvejamento	18,17	18,17	47	3218	57,62

5.4.1 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso

Em Ujang *et al.* (2002), após aplicação da tecnologia pinch para máximo reúso, o consumo de água foi reduzido de 43,61 t/h para 35,84 t/h e a concentração do pinch obtida foi de 476 ppm.

Assim, como em Ujang *et al.* (2002), o presente trabalho, através da aplicação do diagrama de fontes de água para máximo reúso, obteve um consumo de água de 35,82 t/h, que foi considerado igual ao obtido no trabalho de referência. Assim, alcançou-se uma redução de 17,9%. Pode-se observar na Figura 46, que além da similaridade da vazão de água consumida, a concentração pinch obtida também foi de 476 ppm. A Figura 47 apresenta a rede correspondente ao DFA da Figura 46.

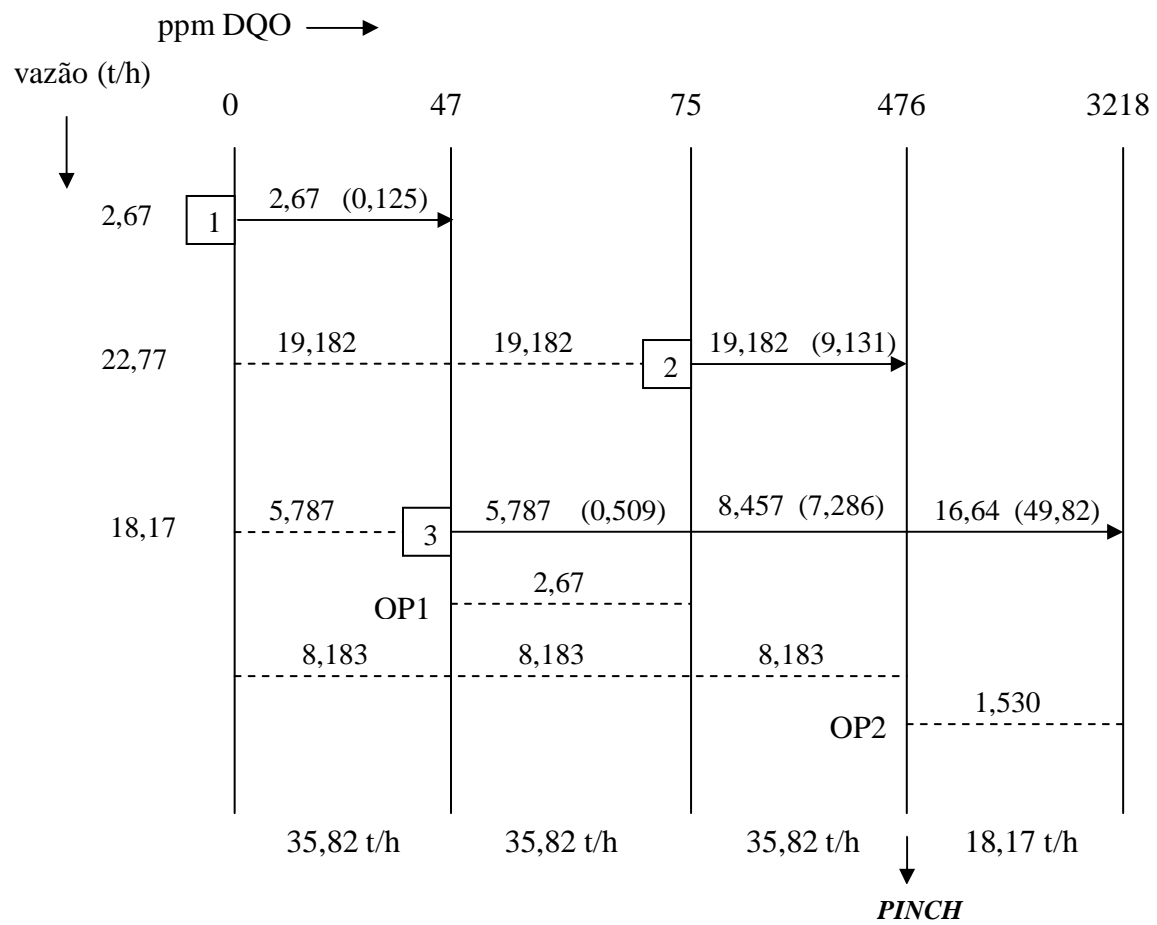


Figura 46. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso – Ind. Têxtil

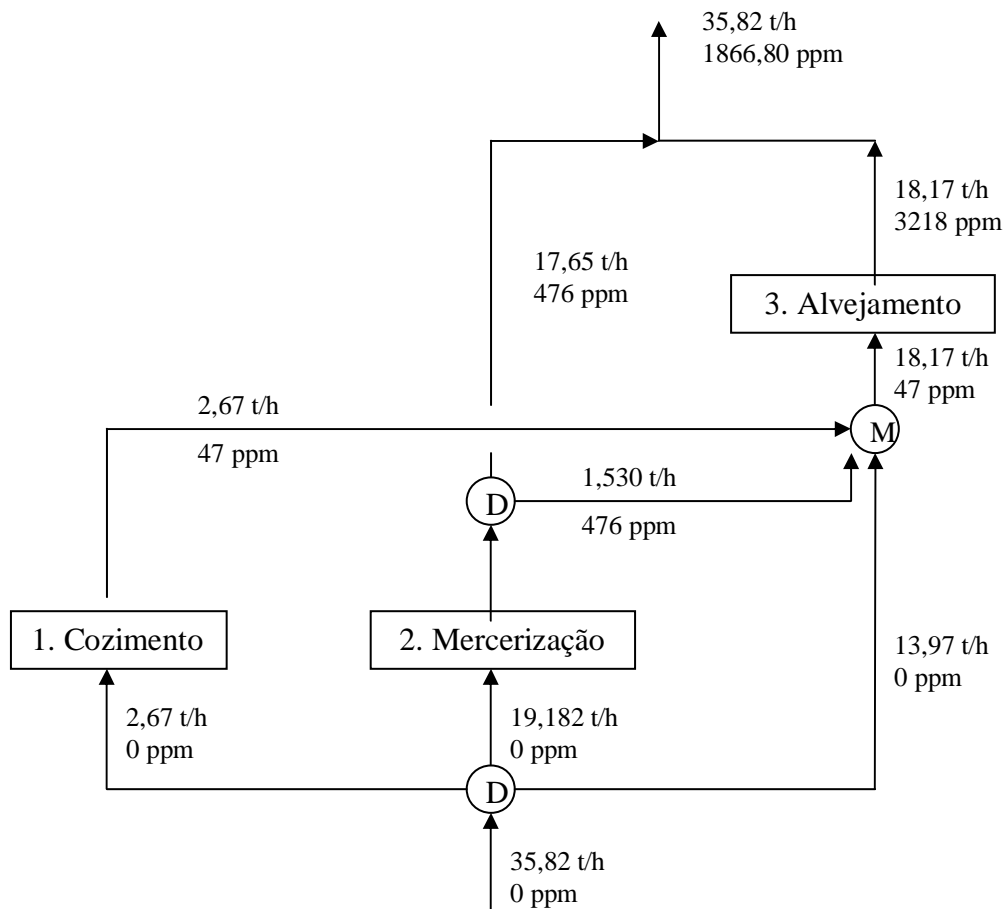


Figura 47. Rede de transferência de massa para máximo reúso – Ind. Têxtil

5.4.2 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para regeneração com reúso e reciclo

Em Ujang *et al.* (2002), a concentração de saída do regenerador adotada foi de 125 ppm. A vazão mínima obtida foi de 21,45 t/h e a vazão regenerada de 19,52 t/h. Não foi disponibilizado a rede obtida para este caso. O trabalho de referência não apontou o efluente (de que operação) a ser regenerado e nem o destino deste após a regeneração (para qual operação). Para a aplicação do DFA foi assumida a regeneração a 125 ppm do efluente da operação 2 e posterior reúso e reciclo.

Com a aplicação do método DFA, obteve-se uma redução no consumo de água de 50,8%, exatamente a mesma obtida no trabalho de referência após aplicação da tecnologia pinch da água. O DFA e a rede obtidos são apresentados nas Figuras 48 e 49, respectivamente. Note na Figura 49 que a corrente regenerada é utilizada tanto na própria operação que a originou (operação 2), caracterizando reciclo, como também na operação 3, caracterizando reúso.

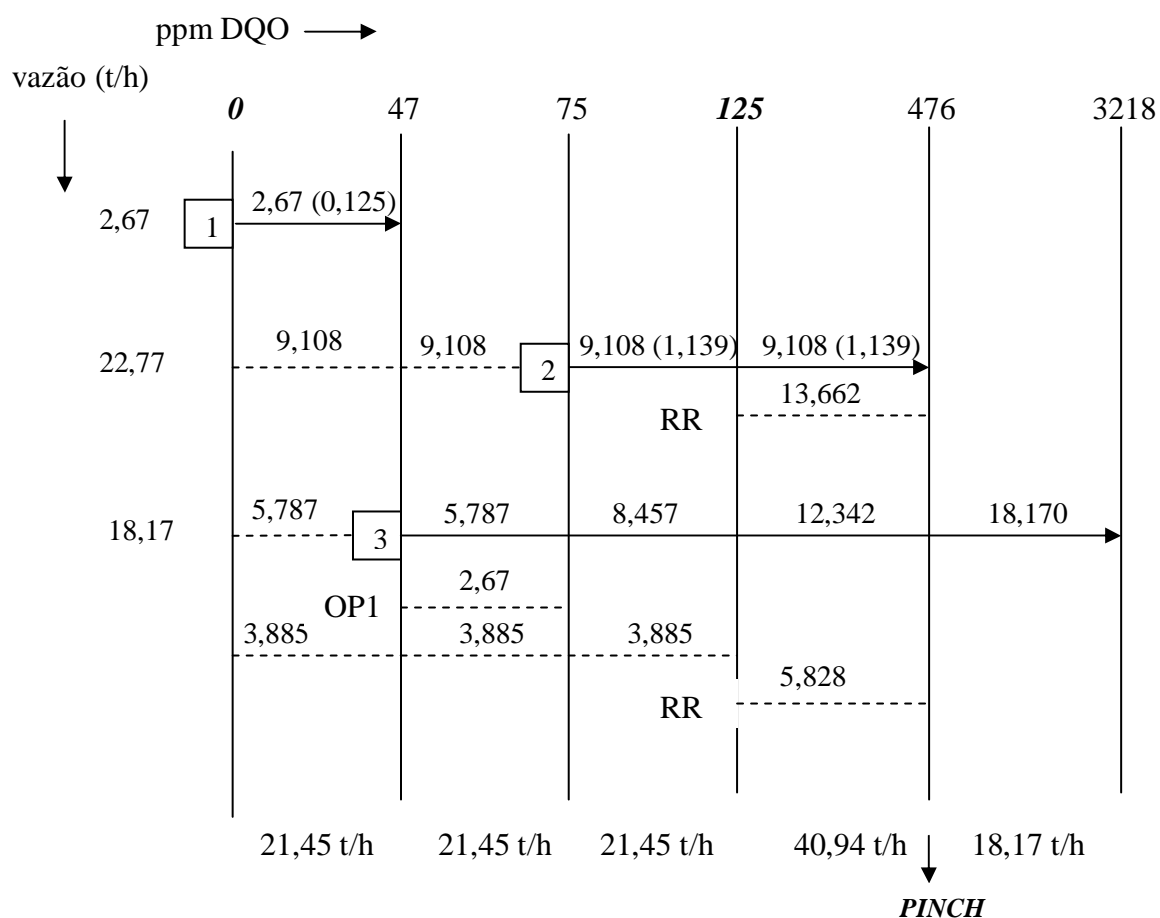


Figura 48. Diagrama de Fontes de Água para regeneração com reúso e reciclo – Ind. Têxtil

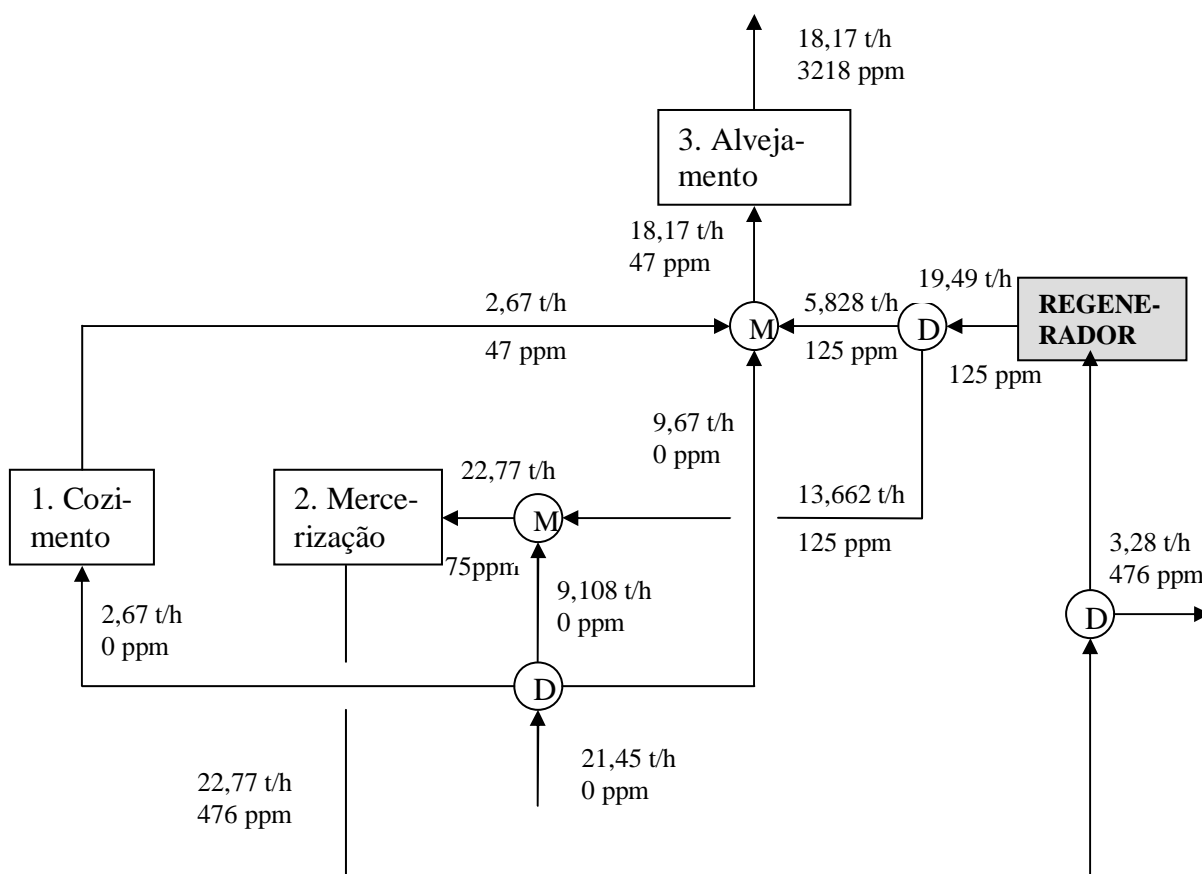


Figura 49. Rede de transferência de massa para regeneração com reúso e reciclo - Ind. Têxtil

Vale ressaltar que para a aplicação do método DFA não foi utilizado nenhum software para solucionar as equações de modelagem, como foi feito em Ujang *et al.* (2002), e ainda assim foi obtido o mesmo resultado, de forma simples e rápida.

Uma vez que não se conhece a procedência do efluente a ser regenerado, ou melhor, não se conhece o regenerador mais indicado para esta corrente, a análise de custo de capital não será incluída neste caso, apenas os custos operacionais com suprimento de água e tratamento de efluente por lodo ativado.

5.5 Avaliação Econômica

Os custos operacionais foram baseados em Gunaratnam *et al.* (2005). O tratamento do efluente final da indústria em estudo é o lodo ativado. F é a vazão que entra na unidade de tratamento. Este tratamento foi considerado também como o regenerador para esta avaliação.

- Custo Operacional para o tratamento por lodo ativado:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,0067 F \text{ (t/h)},$$

onde F= 35,82 t/h para máximo reúso e F= 40,94 t/h para regeneração com reúso e reciclo.

O custo para o suprimento de água é \$0,2/t e a planta opera a 8600 horas anualmente. Assim, é dado por:

- Custo Operacional para suprimento de água:

$$\text{Custo (\$/h)} = 0,2 F \text{ (t/h)}$$

onde F= 35,82 t/h para máximo reúso e F= 21,45 t/h para regeneração com reúso e reciclo.

Na Tabela 20 abaixo é demonstrada a análise de economia de custos operacionais antes da aplicação do DFA e após a aplicação do DFA para máximo reúso e para regeneração com reúso e reciclo. Foi observado que com o DFA, pôde-se alcançar uma economia de 17,9% para máximo reúso e de 49,4% para regeneração e reciclo, em relação ao custo operacional total inicial.

Tabela 20. Avaliação econômica – Indústria Têxtil. Custos anuais em \$/a.

Custos Operacionais	Processo original	Máximo reúso	Regeneração com reúso e reciclo
Custo operacional com água externa	75 009,20	61 610,40	36 894
Custo operacional para tratam. biológico	2512,81	2063,95	2358,96
Custo operacional anual total (\$/a)	77 522,01	63 674,35	39 252,96



CAPÍTULO 6

A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Capítulo 6. A indústria petroquímica

6.1 O consumo de água na indústria petroquímica

A indústria petroquímica, setor importante da indústria química, usa grandes quantidades de água. Na Holanda, a indústria química atinge um consumo de água de 1907 milhões de m³ por ano (Bloemkolk e Schaaf, 1996). No Canadá, as indústrias químicas canadenses consomem um total de 528 milhões de m³ por ano (2005) (<http://www.statcan.ca/english/freepub/16-401-XIE/2008001/part1.htm>).

A geração de efluentes líquidos nas unidades petroquímicas tipicamente pode ser categorizada da seguinte forma:

- a) águas residuárias contendo a matéria-prima principal ou produto;
- b) águas residuárias contendo subprodutos produzidos durante as reações;
- c) águas provenientes de derrames, fugas por gotejamentos e outros, lavagem de reatores ou pontos de transbordamento;
- d) águas provenientes de torres de resfriamento, da condensação de vapor, e água de lavagem geral;
- e) provenientes de águas pluviais.

Uma planta de etileno, por exemplo, com uma produção de 500000 toneladas/ano, gera um efluente industrial com uma taxa volumétrica aproximada de 15 m³/h.

6.2 Minimização do consumo de água e geração de efluentes na indústria petroquímica

Mann e Liu (1999) compactaram em sua obra sobre consumo de água em processos, aplicações da metodologia pinch e de otimização matemática em dados ilustrativos, em dados da literatura e em dados reais de indústrias petroquímicas e de refinarias de petróleo. A metodologia pinch é um tipo de integração mássica que envolve operações que consomem água.

Primeiramente, analisa-se o processo e identifica-se o pinch da água, ou seja, a meta de consumo mínimo de água, através de método gráfico (curva composta) ou método tabular (em forma de tabela), que leva em conta as concentrações limites das operações e as respectivas cargas mássicas. Na etapa posterior (síntese), a rede de água é construída através do *software Water Design* e se necessário, posteriormente modificada para atender ao máximo reúso e minimizar descarte de efluentes (*retrofit*). Especificamente no complexo petroquímico do estudo de caso apresentado em sua obra, cujos produtos principais são o estireno, acrilonitrila-butadieno-estireno terpolímero e estireno-acrilonitrila copolímero, Mann e Liu aplicaram a metodologia pinch tanto para máximo reúso quanto para regeneração e reúso, com um único contaminante (sólidos suspensos). Na primeira opção, obtiveram uma redução no consumo de água em torno de 17,8% e na segunda opção, a redução ficou em torno de 21,2% em relação ao consumo inicial das operações consumidoras de água (selecionadas para aplicação da metodologia). Só após gerar as redes preliminares de água, Mann e Liu avaliaram a influência de outros contaminantes (como condutividade e cálcio); estas medidas serviram como restrições de reúso e foram tomadas para a seleção de um cenário mais adequado. Opções de modificações da rede proposta (*retrofit*) geraram investimentos de capital (tubulação, bomba, válvulas de controle etc) da ordem de \$53000, benefício anual de \$ 292200 e um tempo de retorno não superior a 10 meses. Vale frisar que os autores não consideraram, neste caso, múltiplos contaminantes no início da aplicação da metodologia, porém a metodologia pinch pode ser aplicada para múltiplos contaminantes, assim como o DFA.

Zbontar e Glavic (2000) analisaram o reúso de correntes de efluentes de um complexo petroquímico, utilizando uma abordagem sistemática para a minimização do consumo de água. O objetivo principal foi o de reduzir as vazões dos efluentes tecnológicos (no sentido de reduzir toda a tecnologia que é empregada no tratamento) por meio de reúso ou regeneração e reúso das águas residuais. A atividade petroquímica da indústria utilizada neste trabalho consiste na produção de formaldeído, metanol e resina sintética. O estudo foi realizado em três etapas, sendo elas a obtenção dos dados dos efluentes

gerados (vazão, concentração de contaminantes, temperatura, etc.), possibilidades de ligações entre correntes de efluentes com operações que consomem água e a estimativa do investimento necessário. Os autores tentaram utilizar a metodologia pinch da água, o que não foi possível, pois havia muitos contaminantes. Também não foi possível combinar fatores importantes como segurança, distâncias entre os processos e as temperaturas das correntes de entrada e saída de água, além de ser necessária uma operação que consumisse água para a aplicação da metodologia uma vez que neste estudo a água era utilizada para o resfriamento das saídas dos equipamentos e para limpeza de piso. Por inspeção dos efluentes gerados na produção de formaldeído, Zbontar e Glavic reutilizaram uma corrente de efluente de natureza ácida, que depois de neutralizada, possibilitou ser empregada em uma bomba à vácuo na produção de resina sintética. O investimento previsto foi de U\$10.000,00 e a mudança proporciona uma economia de U\$ 4.197,00/h. Na produção de metanol a reutilização de efluentes provenientes de resfriadores proporciona uma redução de consumo de 1,5 m³/h de água. O investimento para este caso foi de U\$ 3.800,00, gerando uma economia de U\$ 0,956/h. O período de recuperação dos investimentos para a indústria seria de 6 meses com uma economia anual de U\$ 27.630,00.

Koppol *et al.* (2003) aplicaram programação matemática linear em busca da solução de descarte zero de água em quatro processos industriais: uma planta de tricresil fosfato, uma de cloreto etílico, uma de papel não-branqueado e outra de refino de petróleo. Como discutido no capítulo 3, estes autores estudaram a possível vantagem econômica explorando várias configurações de tratamento de fim de linha e de regeneração, usando diferentes tecnologias. Especificamente para a indústria de tricresil fosfato (plastificante e retardante de chama para PVC, borracha sintética e resinas de celulose), produzidos a partir da mistura de cresóis com fenóis e xilenóis, foram obtidos 4 cenários: reúso, regeneração por gás e reúso, regeneração por óleo e reúso (todas estas 3 opções com os mesmos tratamentos de fim de linha para descarte) e ainda um quarto cenário, reúso do efluente tratado, antes descartado. Um único

contaminante foi considerado: cresol. O descarte zero não foi possível, no entanto, a descarga mínima de líquido foi obtida no último cenário, com um custo operacional 30% menor que o custo operacional inicial da planta. Os custos de capital não foram computados.

6.3 A indústria petroquímica

Os processos petroquímicos permitem a obtenção de produtos químicos a partir de combustíveis fósseis (gás natural e petróleo). Estes produtos incluem pesticidas, herbicidas, fertilizantes e outros artigos como plásticos, borracha, asfalto e fibras sintéticas. A Figura 50 apresenta um esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica.

As principais etapas da indústria petroquímica podem ser classificadas em três grandes grupos (setores) detalhados a seguir:

- 1) Fabricação de materiais de base ou produtos de primeira geração. A partir do petróleo e do gás natural obtém-se diversos produtos básicos que são a base da petroquímica, sendo os mais importantes as oleofinas e os aromáticos.
- 2) Introdução de átomos de determinados compostos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) nos produtos básicos para obter produtos de segunda geração, chamados também de produtos intermediários.
- 3) Elaboração de produtos de consumo resultantes da conjugação dos produtos básicos e intermediários. A grande diversidade é surpreendente e sua variedade é quase infinita e alcança produtos de consumo habituais como fibras, borrachas, plásticos, adubos, perfumes, explosivos, isolantes, alimentos, etc.

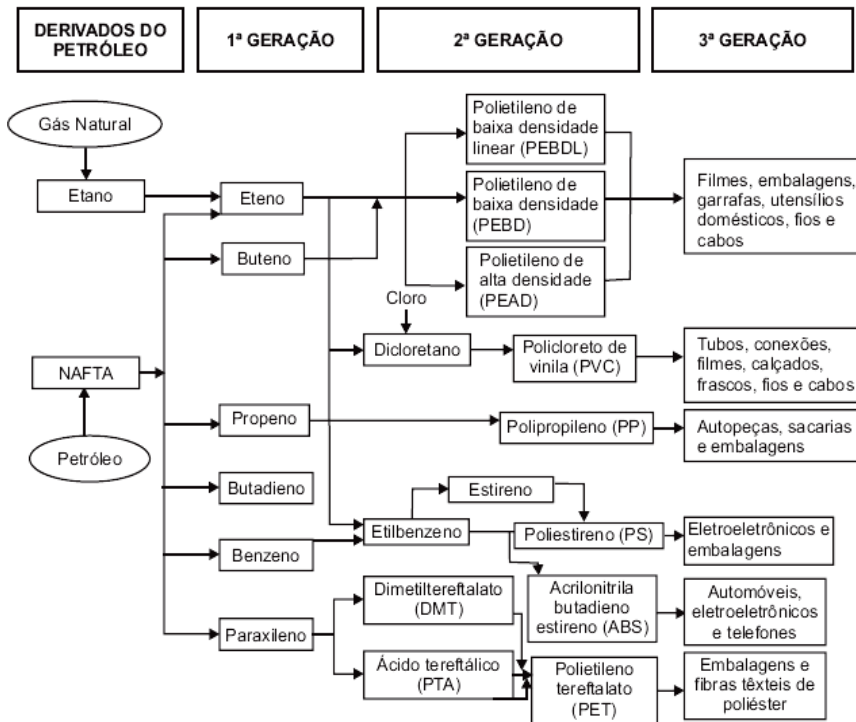


Figura 50. Esquema simplificado da cadeia petroquímica

Fonte: Setorial BNDES, 2005 - Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas

As principais matérias-primas base ou cadeias petroquímicas são as do gás natural, as de oleofinas leves (etileno, propileno e butenos) e dos aromáticos. Para obter estas matérias, a indústria petroquímica utiliza os procedimentos de “cracking” ou desdobramento de moléculas pesadas em moléculas mais leves e o “reforming” ou modificação da estrutura de moléculas do hidrocarboneto. As principais são:

- a) a partir do gás natural se produz o gás de síntese, que permite a produção em grande escala do hidrogênio, fazendo possível a produção posterior de amônia pela reação deste com nitrogênio e metanol;
- b) a partir do etileno se produz uma grande quantidade de derivados como diferentes classes de polietileno, cloreto de vinil, compostos clorados, óxidos de etileno, monômeros de estireno, entre outros, os quais são utilizados na indústria de plásticos, recobrimentos, moldes, etc;
- c) do propileno são obtidos compostos como álcool isopropílico, polipropileno e acrilonitrila, os quais têm uma grande aplicação na indústria de solventes, pinturas e fibras sintéticas;

d) por desidrogenação de butenos ou como sub-produto do processo de fabricação de etileno, obtém-se o 1,3-butadieno, matéria-prima fundamental na indústria dos elastômeros;

e) uma cadeia fundamental da indústria petroquímica baseia-se nos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). O benzeno é a base da produção do ciclohexano e da indústria de náilon, assim como do iso-propilbenzeno que é utilizado na produção industrial de acetona e etanol. Os xilenos são o início de diversas cadeias petroquímicas, principalmente de fibras sintéticas.

Em relação aos produtos acabados de 3ª geração, existe uma grande variedade na indústria petroquímica, os quais podem ser classificados em cinco grupos gerais: plásticos, fibras sintéticas, borracha sintética ou elastômeros, detergentes e adubos nitrogenados.

6.4 Estudo de caso em uma planta petroquímica

Para a aplicação do DFA, foram utilizados os dados do complexo petroquímico apresentado por Mann e Liu (1999). Como mencionado anteriormente, estes autores usaram a tecnologia *pinch* na minimização de efluentes aquosos, assim como do consumo de água. Esta planta está localizada em Taiwan e tem como produtos principais o estireno e polímeros de estireno. Consome um total de 5430 t/d de água para uso de utilidade, de processo e outros usos. Porém, este estudo, não abrange todos estes tipos de usos. Foram identificadas e selecionadas para o estudo 5 operações que utilizam água: 1) Filtros de água; 2) Torre de resfriamento A; 3) Torre de resfriamento B; 4) Lavador de Gases; e 5) Lavagem. As operações 6) Condensador e 7) Caldeira também foram selecionadas, porém, a princípio, não foram consideradas no estudo, apenas sendo inseridas no fluxograma final geral já pronto. As cinco primeiras operações consomem 3037 t/d de água. Com a inclusão das operações 6 e 7, este consumo aumenta para 3667 t/d.

O contaminante de referência escolhido por Mann e Liu foi sólido suspenso (SS). Outros contaminantes só foram considerados no final da aplicação da tecnologia *pinch* como restrições para reúsos. Por este motivo, no

presente trabalho, será considerado a princípio apenas um contaminante para máximo reúso sem restrições e máximo reúso com restrições (impostas por outros contaminantes), com o objetivo de se poder comparar estes resultados com os de Mann e Liu (1999). Mais adiante, também para único contaminante (SS), é considerada regeneração e reúso, com restrições.

Posteriormente, uma vez que em Mann e Liu (1999) não foi considerada desde o princípio a presença de múltiplos contaminantes, resolveu-se aplicar o DFA para dois contaminantes (sólidos suspensos e cálcio). Assim, o resultado foi então comparado ao proposto pelo DFA para SS, com a restrição do cálcio, anteriormente obtido.

6.4.1 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso – Um contaminante

A Tabela 21 apresenta os dados iniciais do processo. O consumo de água inicial é de 3037 t/d.

Tabela 21. Dados operacionais originais da indústria petroquímica (Mann e Liu (1999))

Operação	f_e (t/h)	f_s (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (kg/h)
1 - Filtros de água	360	630	0	200	114,01
2 - Torre de Resfriamento A	1201	188	0	9,2	1,73
3 - Torre de Resfriamento B	1374	261	0	8,7	2,27
4 - Lavador de Gases	60	60	9	207	11,88
5 - Lavagem	42	42	0	3	0,13

Assim, como ocorreu no caso 2 do capítulo 3, algumas operações apresentam ganho de vazão (operação 1) e perda (operações 2 e 3). Estas são então divididas em duas: uma com vazão constante limite e a outra representando a vazão ganha ou perdida. A Tabela 22 representa estes

ganhos e perdas e mostra os resultados de massa transferida em cada operação.

Tabela 22. Dados operacionais da ind. petroquímica, considerando ganhos e perdas de vazão

Operação	f (t/h)	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (kg/h)
1.1 - Filtros de água	360	0	200	72,00
1.2 - Filtros de água	270	0	-	54,00
2.1 - Torre de Resfriamento A	188	0	9,2	1,73
2.2 - Torre de Resfriamento A	1013	0	-	9,32
3.1 - Torre de Resfriamento B	261	0	8,7	2,27
3.2 - Torre de Resfriamento B	1113	0	-	9,68
4 - Lavador de Gases	60	9	207	11,88
5 - Lavagem	42	0	3	0,13

A Tabela 23 dispõe todas as concentrações limites de entrada e saída. A partir destas concentrações e da quantidade de massa transferida (que se mantêm constantes), são recalculadas as vazões.

Tabela 23. Dados limites da indústria petroquímica.

Operação	f_i (t/h)	$C_{i,e}$ (ppm)	$C_{i,s}$ (ppm)	Δm (kg/h)
1.1 - Filtros de água	227,34	6	322,7	72,00
1.2 - Filtros de água	170,51	6		54,00
2.1 - Torre de Resfriamento A	196,59	6,4	15,2	1,73
2.2 - Torre de Resfriamento A	1059,10	6,4		9,32
3.1 - Torre de Resfriamento B	260,92	2,1	10,8	2,27
3.2 - Torre de Resfriamento B	1112,64	2,1		9,68
4 - Lavador de Gases	60,00	9	207	11,88
5 - Lavagem	42,00	0	3	0,13

Na Figura 51 observa-se o DFA obtido segundo os dados descritos na Tabela 23. A rede correspondente está representada na Figura 52. O consumo de água foi reduzido para 2561,28 t/d, representando uma economia de 15,7% em relação ao consumo inicial destas operações.

Comparando com o resultado obtido (2612,0 t/d) através da tecnologia pinch em Mann e Liu (1999), cuja redução foi de 14%, pode-se dizer que o DFA encontrou um resultado melhor, ou seja, uma maior redução no consumo de água, respeitando a estrutura da rede obtida por tecnologia pinch. Isto pode ser notado ao comparar a Figura 52 com a Figura 53. Observe que a Figura 52 apenas inclui os conectores (misturadores e divisores), não dispostos na Figura 53, e representa as perdas e ganhos de vazão de maneira diferente.

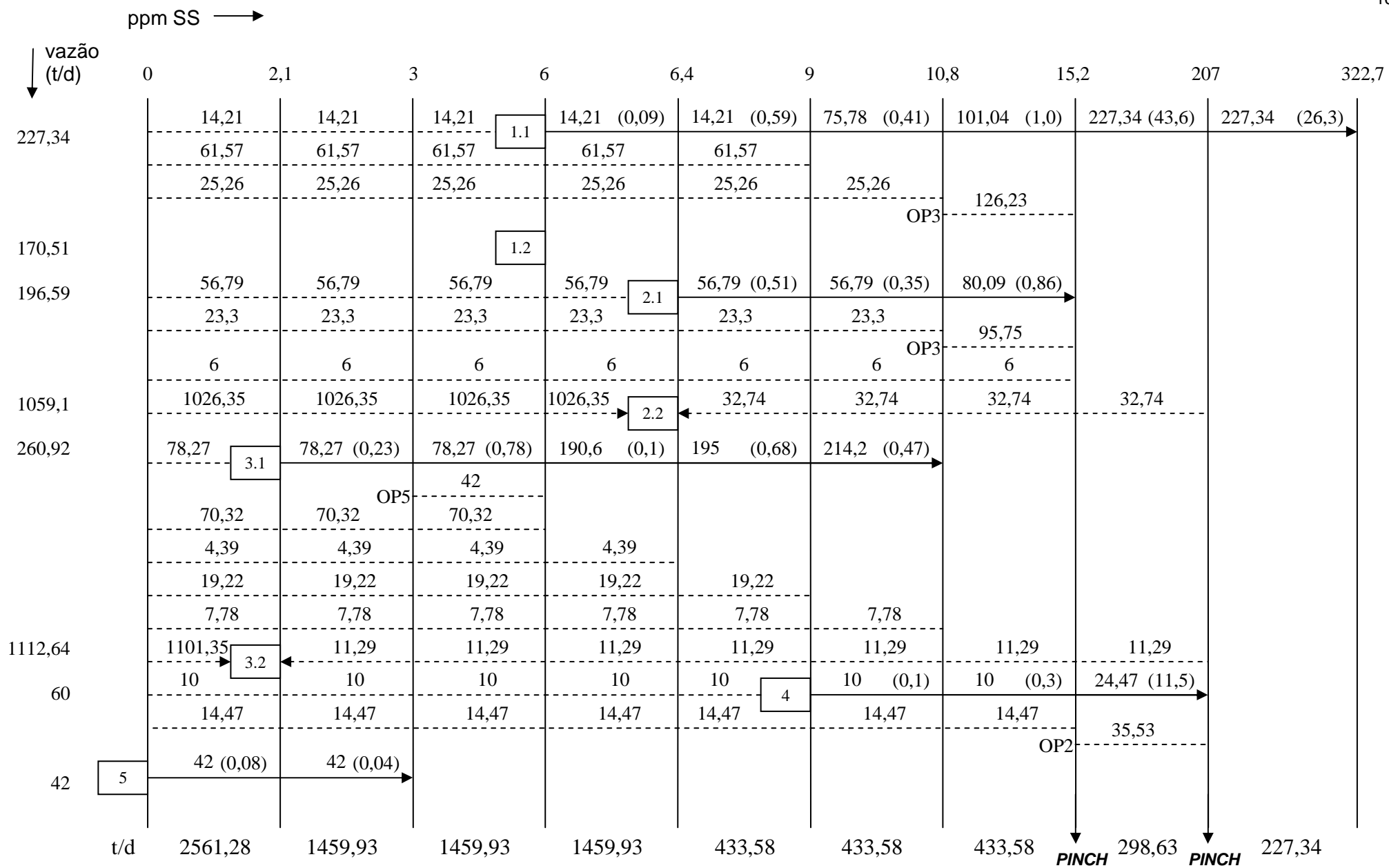


Figura 51. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso – Ind. Petroquímica

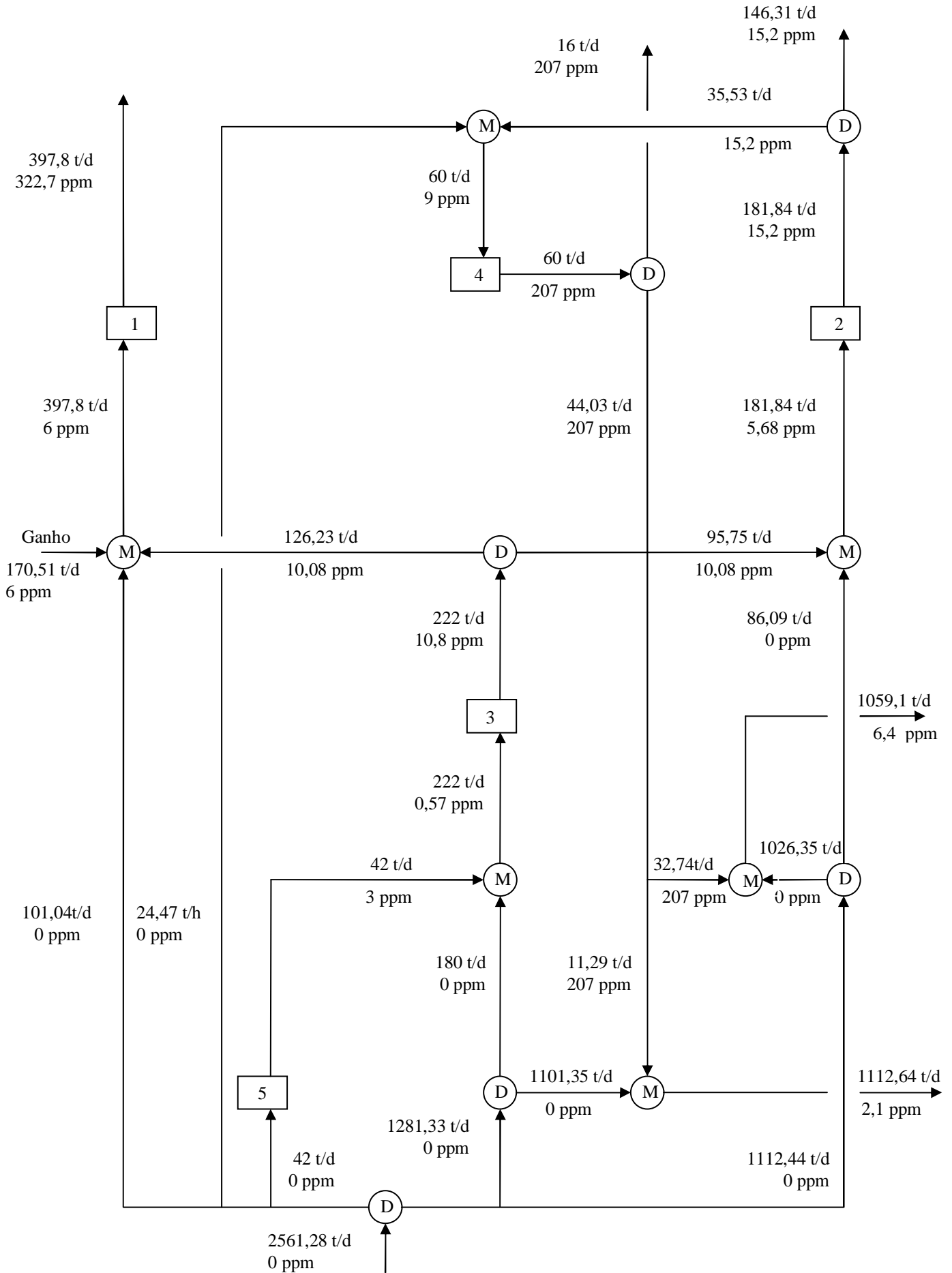


Figura 52. Rede de Transferência de massa para máximo reúso – Ind. Petroquímica

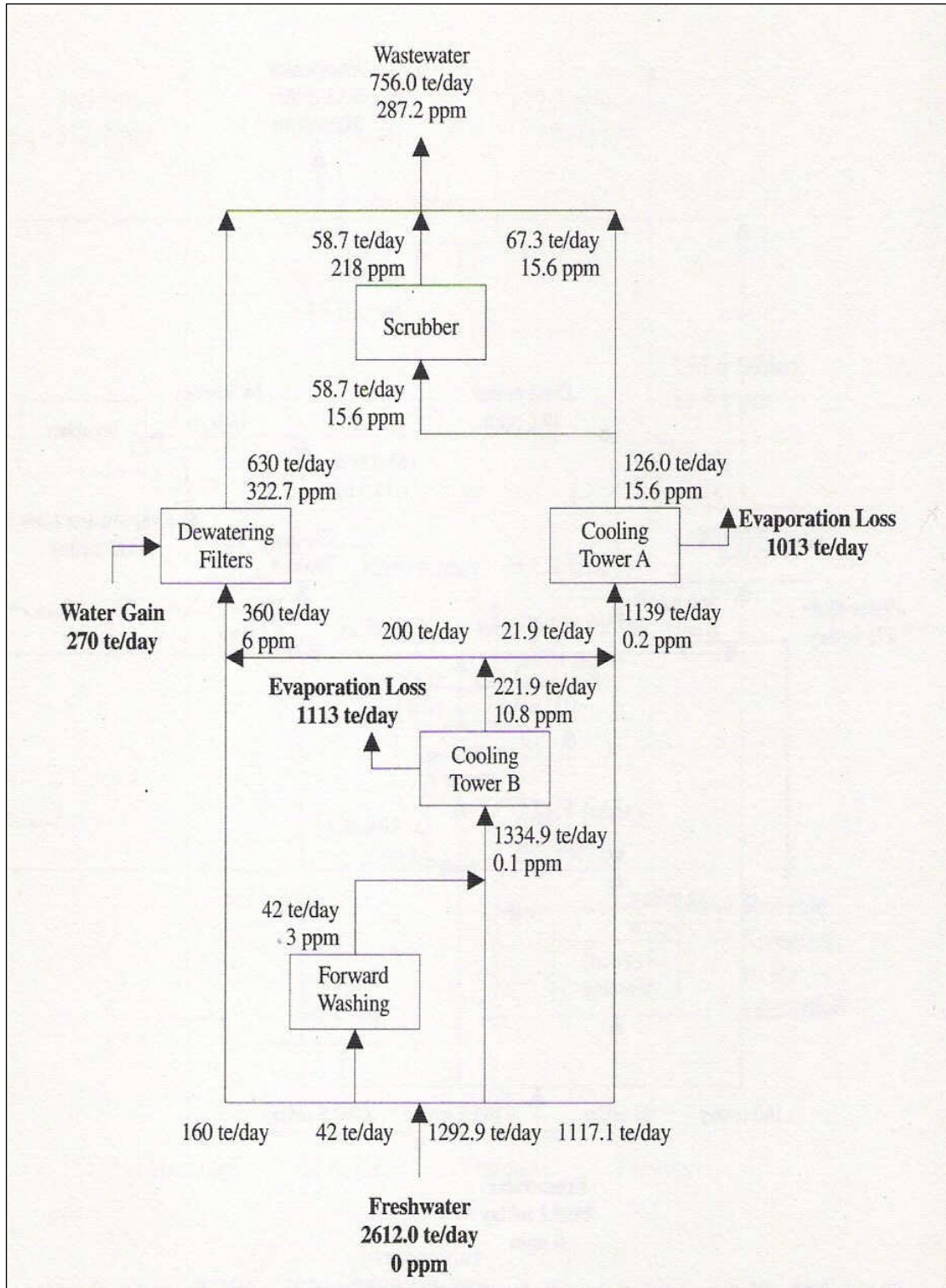


Figura 53. Rede obtida por tecnologia pinch para máximo reúso.

Fonte: Mann e Liu (1999).

6.4.2 Diagrama de fontes de água e redes de transferência de massa obtidos para máximo reúso, com restrições

As restrições em relação a outros contaminantes como cálcio e condutividade apresentadas por Mann e Liu (1999) e que foram levadas em conta como restrições de processo e restrições operacionais foram as seguintes:

- ✓ Eliminar reúso da Torre de Resfriamento B (Operação 3) para Torre de resfriamento A (Operação 2), uma vez que a corrente de saída da Torre B é menor em vazão e maior em concentração de cálcio e condutividade. Ao mesmo tempo, o reúso do efluente da Torre A para a Torre B (Operação 3) se tornaria um problema em virtude da restrição de concentração de sólidos suspensos na entrada da Torre A. Mann e Liu (1999) resolveram este problema incluindo um filtro pequeno para remover sólidos suspensos provenientes do efluente da Torre A antes de reusá-lo na Torre B.

Para aplicação do DFA, eliminou-se o reúso do efluente da Torre B na Torre A. Já o reúso da Torre A na Torre B não foi necessário.

- ✓ Eliminar reúso do efluente da Lavagem (Operação 5) na Torre de Resfriamento B (Operação 3), uma vez que a Torre B já receberia o reúso do efluente da Torre de Resfriamento A. É indicado o reúso da Lavagem para a Torre A, uma vez que, apesar da operação de Lavagem descartar um efluente com condutividade maior que o permitido na entrada da Torre A, a diluição associada a maior vazão de entrada da Torre A, torna este problema insignificante.

Para aplicação do DFA, eliminou-se o reúso do efluente da Lavagem (Operação 5) na Torre de Resfriamento B (Operação 3) em prol do reúso na Torre A (Operação 2).

- ✓ Priorizar o reúso do efluente da Torre B (Operação 3) nos Filtros de Água (Operação 1). Apesar da concentração de cálcio no efluente da Torre B ser maior do que a permitida na entrada dos Filtros de Água, a diluição associada torna este problema insignificante.

Para aplicação do DFA, o reúso do efluente da Torre B (op.3) nos Filtros de Água (op.1) foi mantido, uma vez que já tinha sido efetuado.

- ✓ Eliminar reúso dos efluentes das Torres A e B (op. 2 e 3) na operação de Lavagem dos Gases (op. 4), uma vez que a distância entre estas operações torna o reúso inviável economicamente.

Para aplicação do DFA, eliminou-se o reúso do efluente da Torre A (op.2) na Lavagem dos Gases (op.4).

- ✓ Reusar o efluente da Caldeira (op. 7) na Torre de resfriamento A (op.2).
- ✓ Reusar o efluente do Vapor Condensado (op.6) na Caldeira (op.7).

Para aplicação do DFA, foram incluídas estas operações (Caldeira e Condensador) uma vez que não faziam parte da análise, assim como foram obedecidas estas restrições de reúso.

Observe que as operações 6 e 7 foram incluídas no diagrama. O consumo inicial de todas estas operações é de 3667 t/d. Como não foi disponibilizada por Mann e Liu (1999) a rede para máximo reúso com restrições, serão comparados apenas os resultados de vazão de água consumida. Porém, como todas as restrições foram levadas em consideração, acredita-se que a rede gerada na Figura 55 seja compatível com a rede obtida em Mann e Liu (1999).

A Figura 54 apresenta o DFA obtido segundo os dados da Tabela 23. O consumo de água aumentou em relação ao DFA para máximo reúso sem restrições, o que já era esperado. Porém, em relação ao consumo inicial de água (3667 t/d), a redução foi de 13,2%, atingindo um consumo de 2635,42 t/d de água. Observe a rede correspondente na Figura 55.

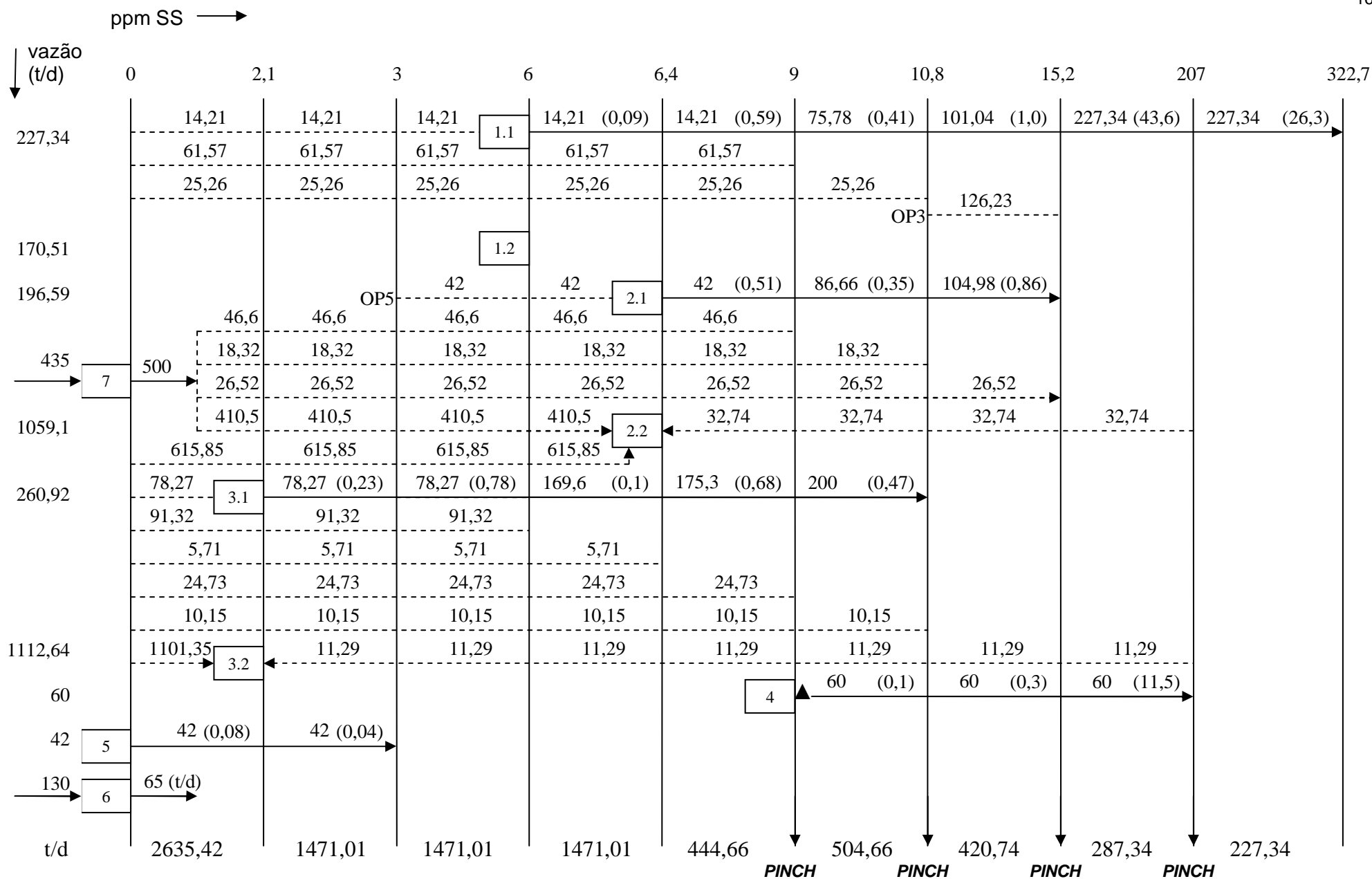


Figura 54. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso com restrições – Ind. Petroquímica

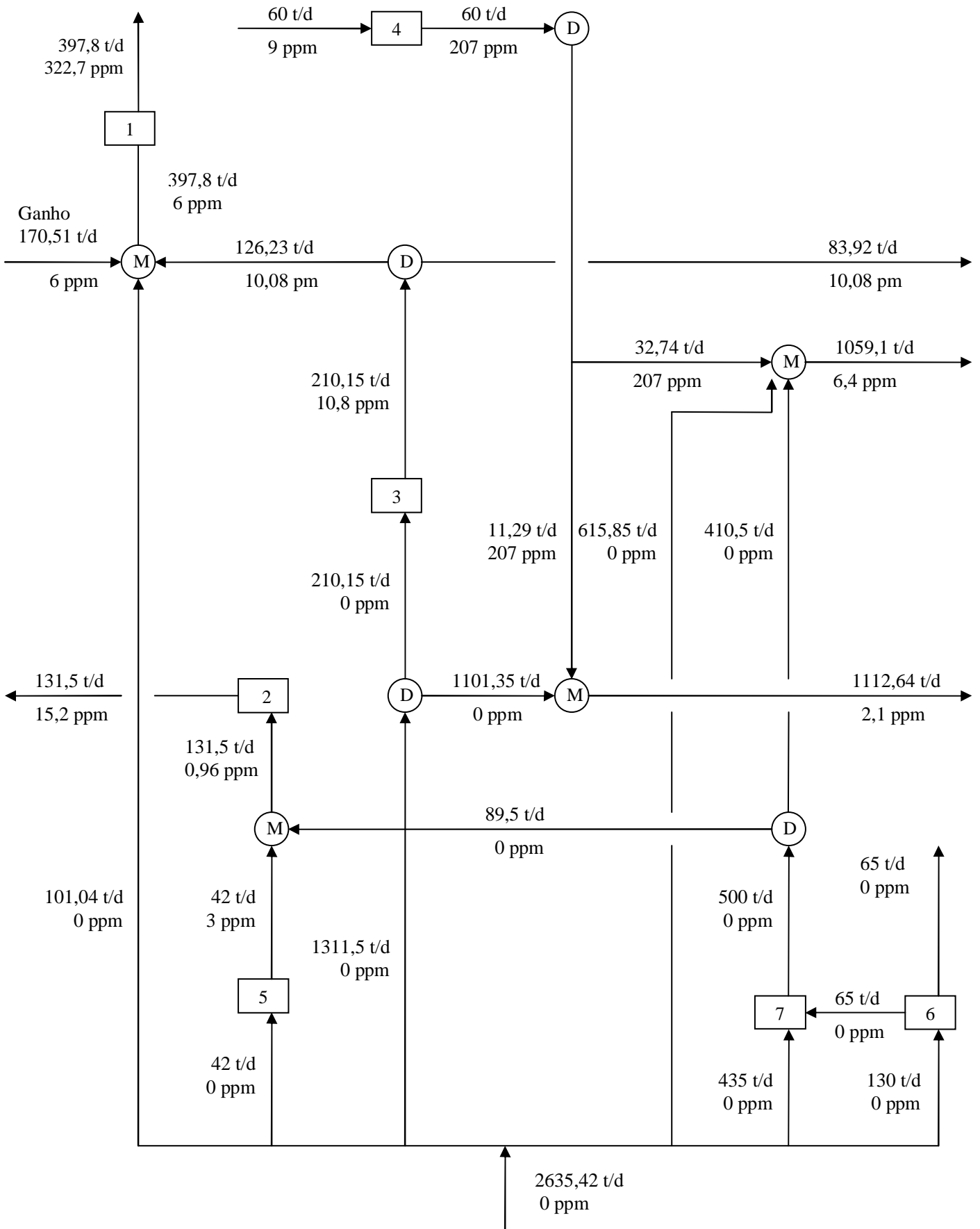


Figura 55. Rede de transferência de massa para máximo reúso com restrições – Ind. Petroquímica

6.4.3 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para regeneração e reúso com restrições

Para este cenário foi explorado um processo de regeneração capaz de obter uma concentração de saída de 2 ppm, porém este não foi especificado. Esta nova concentração entra no DFA como uma nova fonte externa de água, sendo esta limitada pela vazão regenerada. A princípio seriam utilizados dois regeneradores, um para a corrente de saída da operação Filtros de Água (op.1) e outro para regenerar o efluente do Lavador de Gases (op.4). No entanto, segundo Mann e Liu (1999), a estrutura da rede obtida era impraticável e complexa. Assim, para a aplicação do DFA, foi considerada apenas a regeneração da corrente de saída dos Filtros de Água (op.1), assim como foram obedecidas as restrições de reúso explicitadas no item 6.4.2.

Na Figura 56, é apresentado o DFA obtido a partir dos dados da Tabela 23, e na Figura 57 é apresentada a rede correspondente ao DFA da Figura 56. Observa-se que para este cenário, não foram consideradas as operações 6 e 7, unicamente porque a rede obtida por tecnologia pinch não incluía estas operações. Assim, para manter tudo em mesmo nível de comparação, isto foi obedecido para a aplicação do DFA.

Com a inserção do regenerador, o consumo de água reduziu para 2417,43 t/d, o que representa uma economia de 20,4% em relação ao consumo inicial da planta. Em Mann e Liu (1999), para regeneração e reúso (Figura 58), o resultado encontrado não levou em conta as restrições explicitadas em 6.4.2 e ainda assim, o consumo de água encontrado (2506,4 t/d) mostrou-se superior ao obtido pela aplicação do DFA.

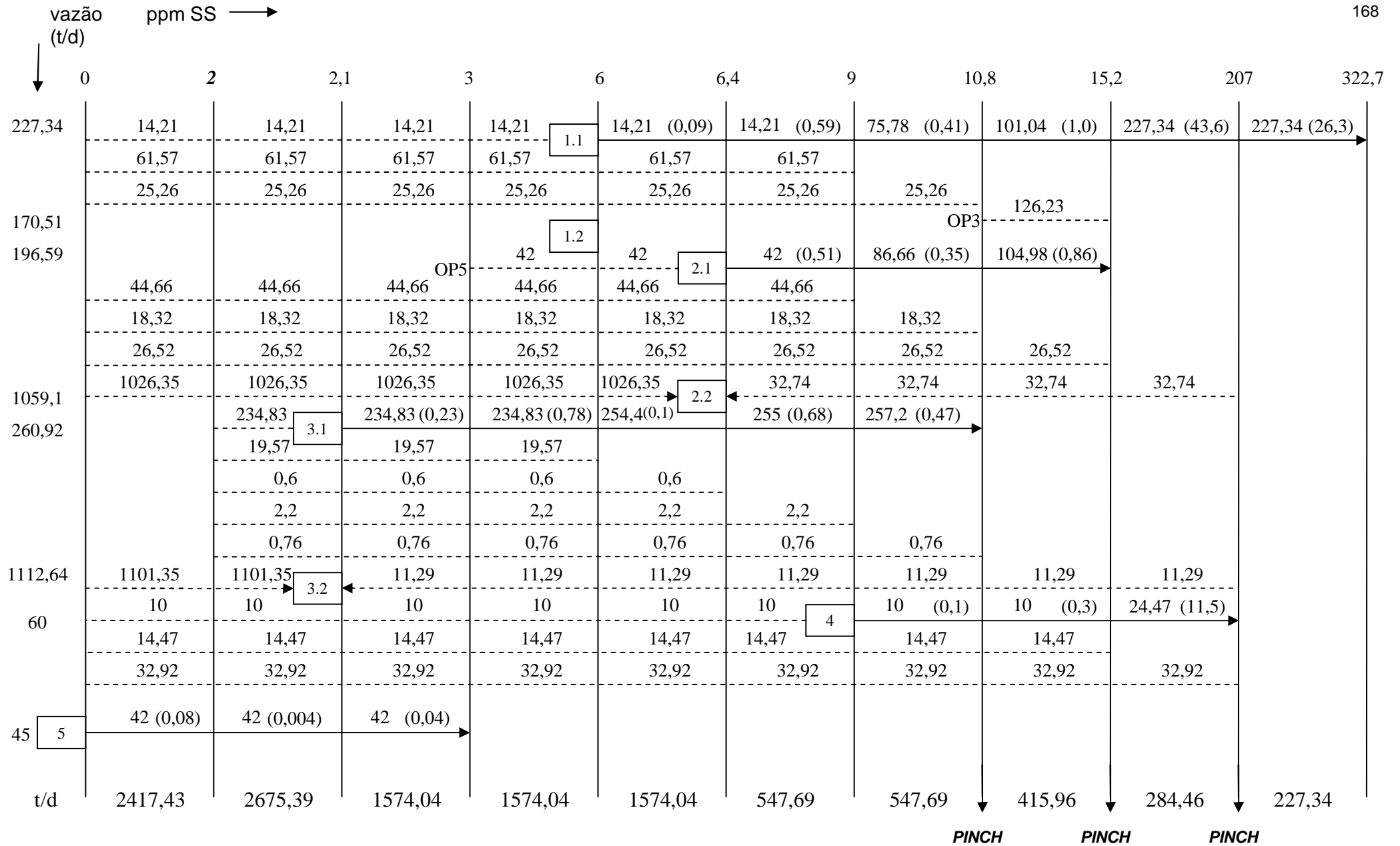


Figura 56. Diagrama de Fontes de Água para regeneração e reúso com restrições – Ind. Petroquímica

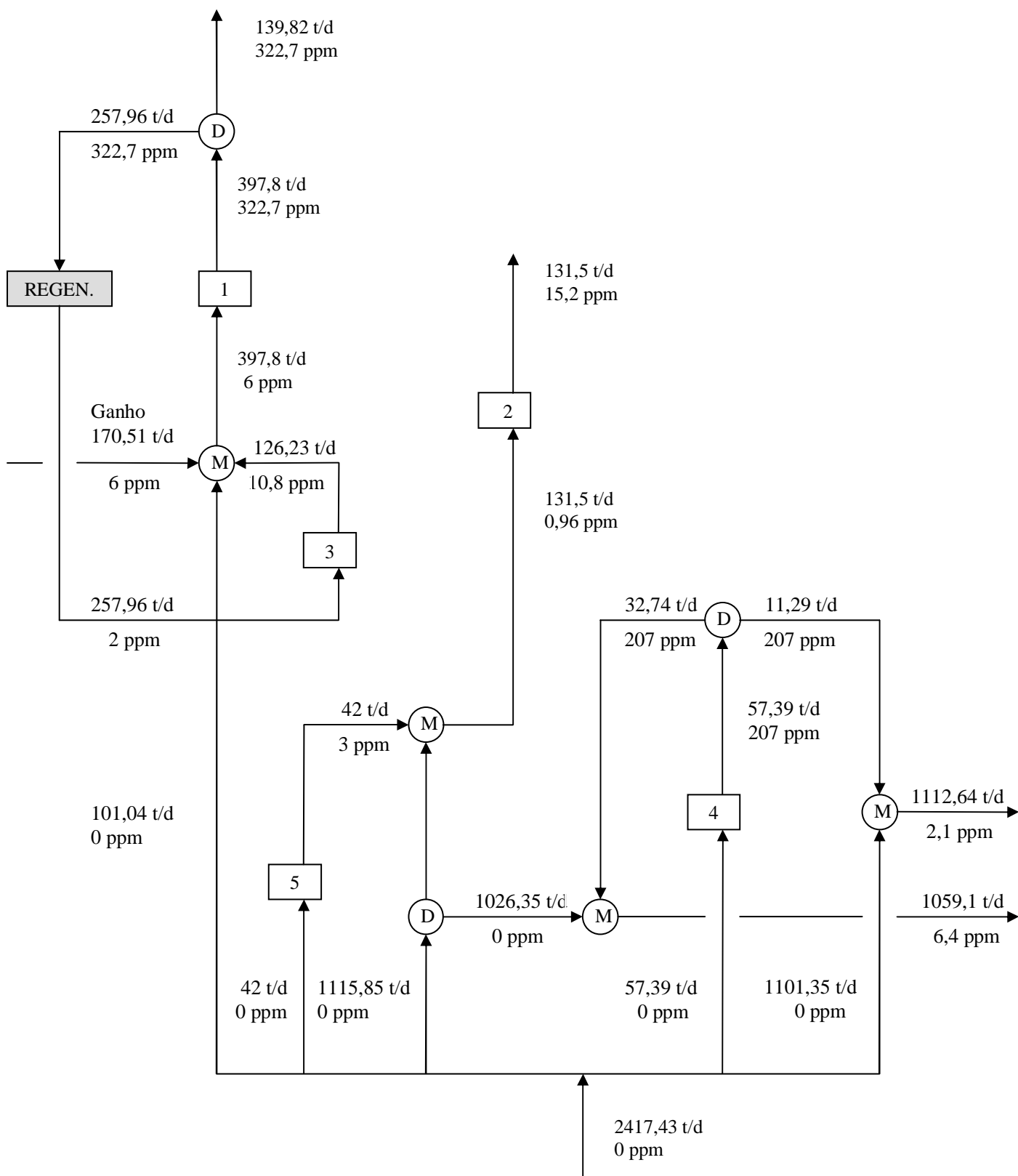


Figura 57. Rede de transf. de massa para regeneração e reúso com restrições – Ind. Petroquímica

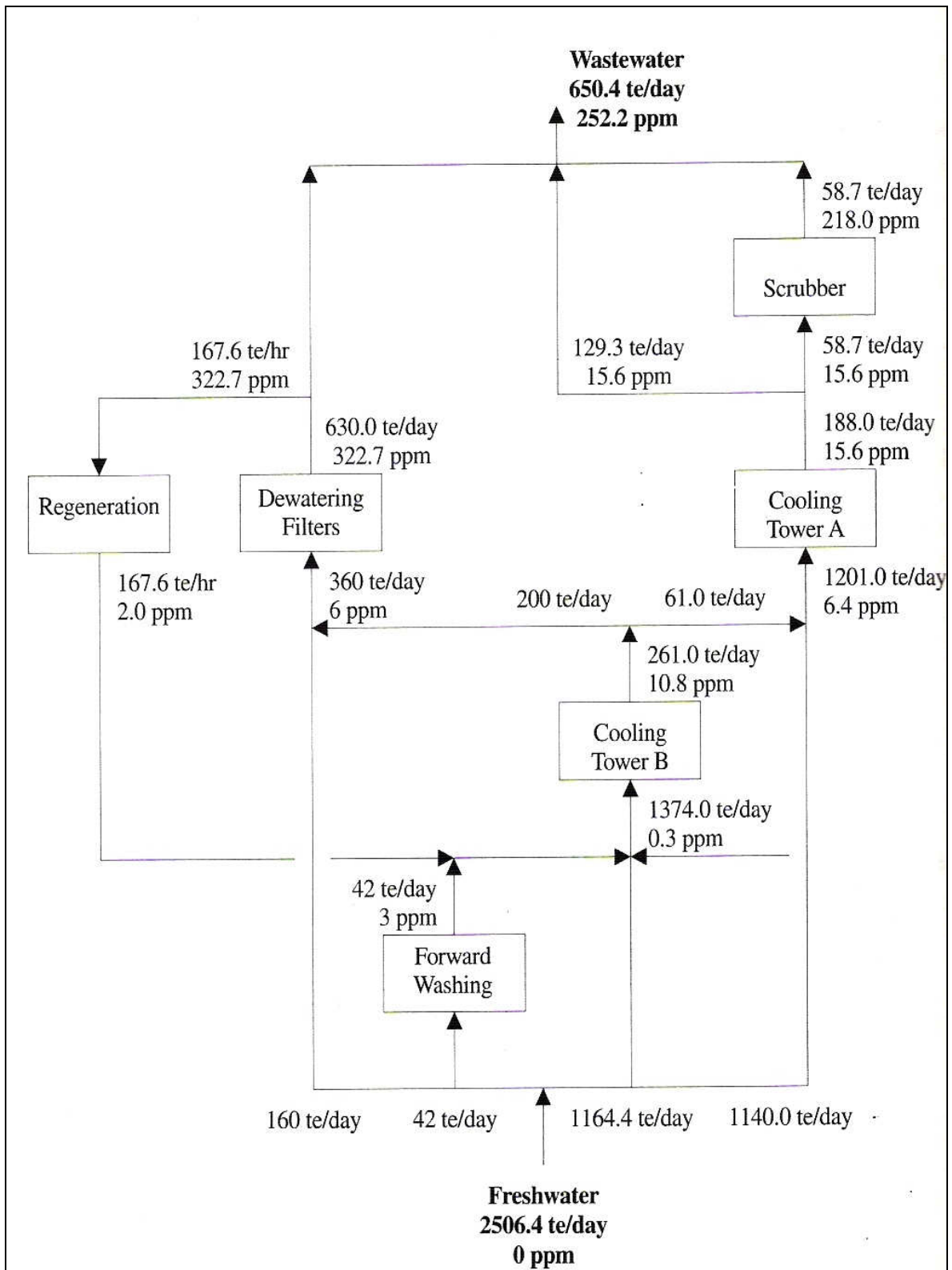


Figura 58. Rede obtida por tecnologia pinch para regeneração e reúso (sem restrições).

Fonte: Mann e Liu (1999).

6.4.4 Diagrama de fontes de água e rede de transferência de massa obtidos para máximo reúso com múltiplos contaminantes

Neste cenário será considerada a presença de dois contaminantes: sólidos suspensos e cálcio. Diferente do cenário anterior, que só considerou a presença de outros contaminantes ao final do processo, este assumirá múltiplos contaminantes desde o princípio da análise.

A Tabela 24 contém as concentrações máximas de entrada e de saída dos contaminantes, assim como a vazão e a respectiva quantidade de massa de cada contaminante transferida em cada operação.

Tabela 24. Dados operacionais limites para múltiplos contaminantes - Ind. Petroquímica

Operação	f_i (t/h)	Contaminantes	$C_{i,e}$ (ppm)	$C_{i,s}$ (ppm)	Δm (kg/h)
1.1 - Filtros de água	227,34	SS	6	322,7	72,00
		Ca	181	700*	118,00
1.2 - Filtros de água	170,51	SS	6		54,00
		Ca	181		88,49
2.1 - Torre de Resfriamento A	196,59	SS	6,4	15,2	1,73
		Ca	181	758	113,43
2.2 - Torre de Resfriamento A	1059,10	SS	6,4		9,32
		Ca	181		611,10
3.1 - Torre de Resfriamento B	260,92	SS	2,1	10,8	2,27
		Ca	181	867	179,00
3.2 - Torre de Resfriamento B	1112,64	SS	2,1		9,68
		Ca	181		763,27
4 - Lavador de Gases	60,00	SS	9	207	11,88
		Ca	146	600*	27,24
5 - Lavagem	42,00	SS	0	3	0,13
		Ca	0	51	2,14

* Valores arbitrados

Observando as concentrações máximas de entrada dos dois contaminantes nas operações e comparando com a concentração máxima na saída da operação 5 (operação que usa fonte externa de água) na Tabela 24, pode ser concluído que cálcio é o contaminante de referência, uma vez que já foi mencionado no capítulo 3 (caso 1) que segundo as regras heurísticas do

procedimento DFA para múltiplos contaminantes, o contaminante de referência é aquele em que a concentração de saída na operação que usa fonte externa de água é menor do que a concentração de entrada em outras operações (Mirre, 2007).

Como em Gomes *et al.* (2007), para aplicar o procedimento DFA a fim de manter transferência de massa dos contaminantes em cada operação, deve-se verificar a necessidade de deslocamento das concentrações correspondentes de entrada e/ou saída de Ca em relação àquelas do contaminante SS, de maneira a satisfazer os limites de concentração e permitir o reúso de água da operação 5 para as outras, como apresentado na Tabela 25.

Tabela 25. Concentrações de SS em relação ao contaminante de referência Ca.

[] Ca →	0 ppm	51 ppm	146 ppm	181 ppm	600 ppm	700 ppm	758 ppm	867 ppm
Op 5 (SS)	0	3						
Op 1.1 (SS)				6		322,7		
Op 1.2 (SS)				6				
Op 2.1 (SS)				6,4			15,2	
Op 2.2 (SS)				6,4				
Op 3.1 (SS)				2,1				10,8
Op 3.2 (SS)				2,1				
Op. 4 (SS)			9		207			

Os contaminantes são transferidos de acordo com a lei de transferência de massa nas operações e seguem uma relação constante entre as taxas de transferência, de acordo com a relação:

$$\frac{\Delta C_{SS,k}}{\Delta C_{Ca,k}} = \text{cte}$$

onde o subscrito k representa a operação.

A Tabela 26 dispõe os valores da relação entre as taxas de transferência dos dois contaminantes.

Tabela 26. Relações entre as taxas de transferência dos contaminantes

$\Delta B_5 / \Delta A_5$	0,0588
$\Delta B_1 / \Delta A_1$	0,6102
$\Delta B_2 / \Delta A_2$	0,0152
$\Delta B_3 / \Delta A_3$	0,0126
$\Delta B_4 / \Delta A_4$	0,4361

A= Cálcio / B = Sólidos suspensos.
Os índices indicam a operação.

Seguindo as relações de transferência da Tabela 26 e observando a Tabela 25, iniciamos os deslocamentos. Por exemplo, a concentração de entrada do contaminante B (SS) na operação 1, necessita ser 6 ppm, no entanto, é necessário observar que esta concentração de B deve seguir a relação $\Delta B_5 / \Delta A_5 = 0,0588$, uma vez que a operação 5 e o contaminante A são as referências. Sendo assim, este valor de 6 ppm de B corresponderá a 102 ppm de A ($\Delta A_5 = \Delta B_5 / 0,0588 \rightarrow \Delta A_5 = 6 / 0,0588$). Ao deslocar a concentração de entrada de B na operação 1 (para esquerda), a concentração de saída também é deslocada, passando a assumir o valor de 621 ppm. ($\Delta B_1 / \Delta A_1 = 0,6102 \rightarrow \Delta A_1 = (322,7 - 6) / 0,6102 = 519$). Note que este valor de 519 corresponde ao delta de concentração, ou seja, a concentração de saída será a de entrada + o delta correspondente (102 ppm A + 509 = 621 ppm A).

A Tabela 27 apresenta os dados após estes deslocamentos.

Tabela 27. Concentrações de SS deslocadas em relação ao contaminante de referência Ca.

[] Ca →	0 ppm	35,70 ppm	51 ppm	146 ppm	102 ppm	108,80 ppm	181 ppm	600 ppm	621 ppm	685,80 ppm	700 ppm	721,70 ppm	758 ppm	867 ppm
Op 5 (SS)	0		3											
Op 1.1 (SS)					6				322,7					
Op 1.2 (SS)					6									
Op 2.1 (SS)						6,4				15,2				
Op 2.2 (SS)						6,4								
Op 3.1 (SS)		2,1										10,8		
Op 3.2 (SS)		2,1												
Op. 4 (SS)				9				207						

Valores em negrito indicam deslocamentos.

Na Tabela 28 estão presentes os novos dados operacionais após deslocamento, assumindo o contaminante cálcio como referência.

Tabela 28. Dados operacionais limites para múltiplos contaminantes deslocados em relação ao cálcio - Ind. Petroquímica

Operação	f_i (t/h)	Contami- nantes	$C_{i,e}$ (ppm)	$C_{i,s}$ (ppm)	Δm (kg/h)
1.1 - Filtros de água	227,34	SS	6	322,7	72,00
		Ca	102	621	118,00
1.2 - Filtros de água	170,51	SS	6		54,00
		Ca	102		88,49
2.1 - Torre de Resfriamento A	196,59	SS	6,4	15,2	1,73
		Ca	108,80	685,80	113,43
2.2 - Torre de Resfriamento A	1059,10	SS	6,4		9,32
		Ca	108,80		611,10
3.1 - Torre de Resfriamento B	260,92	SS	2,1	10,8	2,27
		Ca	35,70	721,70	179,00
3.2 - Torre de Resfriamento B	1112,64	SS	2,1		9,68
		Ca	35,70		763,27
4 - Lavador de Gases	60,00	SS	9	207	11,88
		Ca	146	600	27,24
5 - Lavagem	42,00	SS	0	3	0,13
		Ca	0	51	2,14

Como pode ser visto na Figura 59, o DFA é construído utilizando-se os dados de Ca (contaminante de referência). O consumo de água foi reduzido a 2599,78 t/d. A rede correspondente ao DFA da Figura 59 encontra-se na Figura 60. Nesta rede, as concentrações dos dois contaminantes estão representadas e seguem as mesmas relações de transferência vistas na Tabela 26. Também podem ser calculadas a partir das concentrações de entrada e das vazões calculadas para os contaminantes de referência. Observe que as concentrações estão em ppm.

Note que a concentração de SS encontrada na saída da operação 1 (Figura 60) violou a concentração máxima de saída (valor maior que 322,7 ppm). Esta situação é corrigida com a adição de água fresca. A Figura 61 apresenta a rede final de transferência de massa com as concentrações de Ca e SS ajustadas para satisfazer os limites do processo. O consumo de água foi reduzido a 2635,92 t/d, representando uma economia de 22,1%.

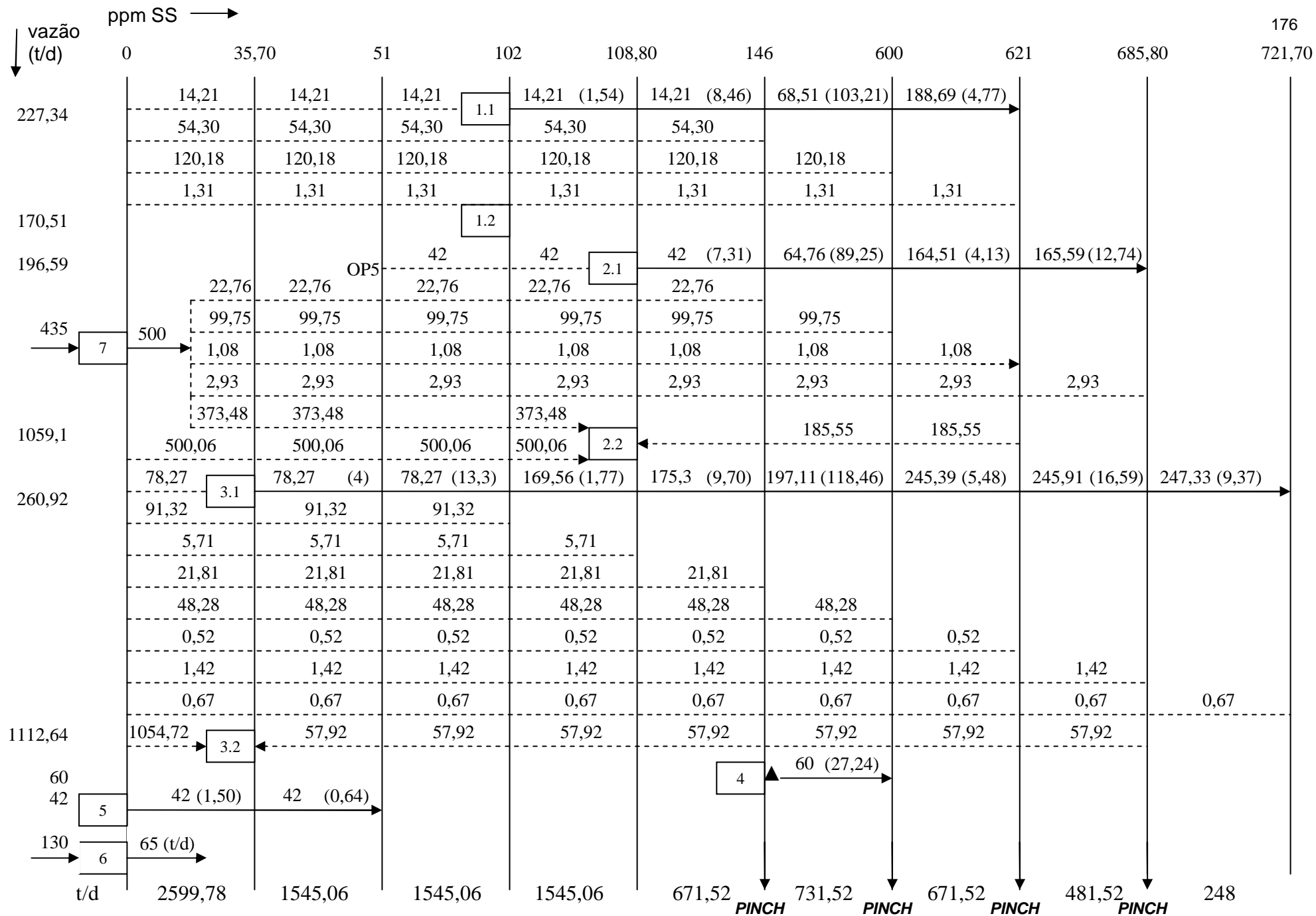


Figura 59. Diagrama de Fontes de Água para máximo reúso c/ múltiplos contaminantes – Ind. Petroquímica

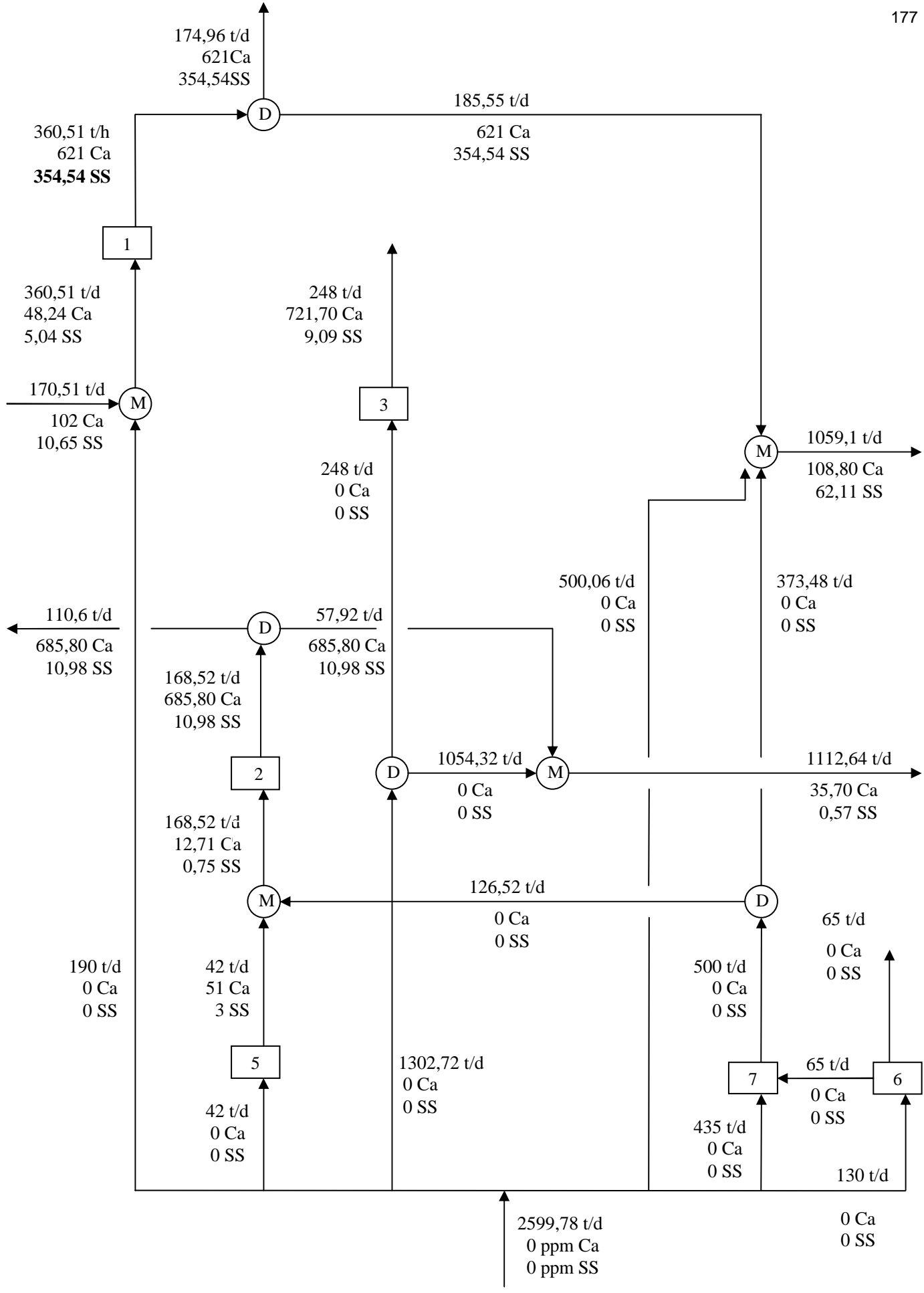


Figura 60. Rede de transf. de massa para máximo reúso c/ múltiplos contaminantes – Ind. Petroquímica

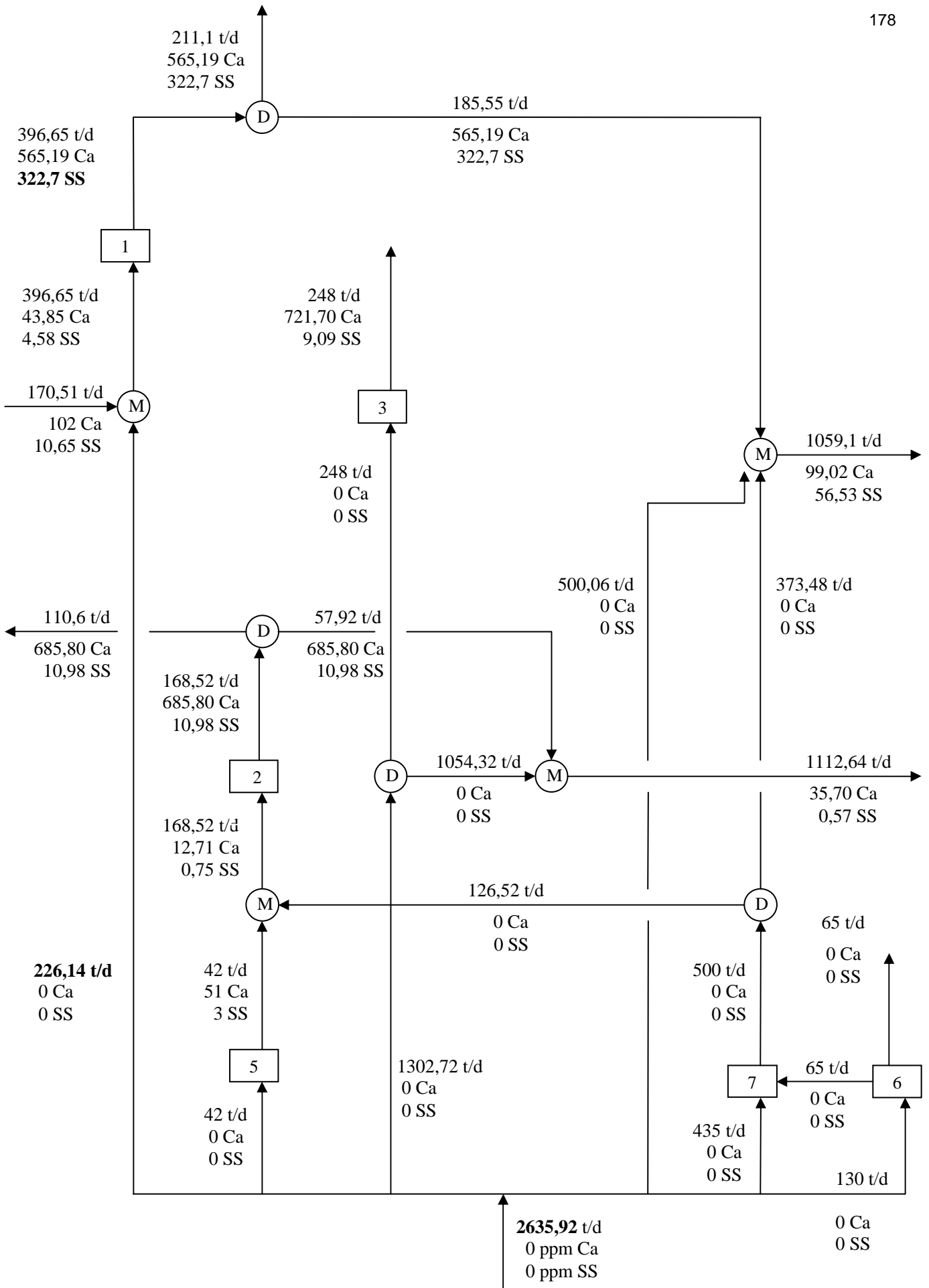


Figura 61. Rede de transf. de massa ajustada para máximo reuso c/ múltiplos contaminantes – Ind. Petroquímica

A Tabela 29 apresenta um resumo dos resultados obtidos para este caso estudado. É feita uma comparação com os resultados obtidos no trabalho de Mann e Liu (1999).

Tabela 29. Resultados para a indústria petroquímica

Consumo de água externa (t/d)	Tecnologia Pinch (Mann e Liu, 1999)	Diagrama de Fontes de Água - DFA
<i>Simples contaminante:</i>		
Máximo Reúso	2612	2561,28
Máximo Reúso com restrições	2748	2635,42
Regeneração e Reúso	2506,4	2417,43
<i>Múltiplo contaminante:</i>		
Máximo reúso	-	2635,92

6.5 Avaliação Econômica

Para esta análise foram calculados apenas os custos operacionais; estes foram baseados em Gunaratnam *et al.* (2005). Foi considerado que o tratamento do efluente final da indústria em estudo é o tratamento biológico, não sendo especificado. F é a vazão que entra na unidade de tratamento.

- Custo Operacional para o tratamento biológico:

$$\text{Custo (\$/d)} = 0,0067 F \text{ (t/d)},$$

onde F= 2731,85 t/d para máximo reúso, F= 2849,96 t/d para máximo reúso com restrições, F= 2443,06 t/d para regeneração com reúso, e F= 2806,44 t/d para máximo reúso com múltiplo contaminante. O custo para o suprimento de água é \$0,2/t e a planta opera 360 dias no ano. Assim, o custo da água é dado por:

- Custo Operacional para suprimento de água:

$$\text{Custo (\$/d)} = 0,2 F \text{ (t/d)}$$

onde $F = 2561,28$ t/d para máximo reúso, $F = 2635,42$ t/d para máximo reúso com restrições, $F = 2417,43$ t/d para regeneração com reúso, e $F = 2635,92$ t/d para máximo reúso com múltiplo contaminante.

A Tabela 30 mostra que a regeneração e reúso apresenta o menor custo em termos operacionais para a indústria petroquímica em estudo, com um custo operacional anual total de \$ 179 947,62. Porém, é necessário que se avalie se o custo de investimento com um regenerador compensaria a economia no consumo de água.

Em Mann e Liu (1999) é explicitado que as alterações no processo decorrentes das restrições de reúso (cenário máximo reúso com restrições), como tubulações adicionais, bombas etc, geram custos de investimento cujos benefícios anuais são bem maiores, além disso, o tempo de retorno destes investimentos não foi superior a 10 meses. Como a rede proposta pelo DFA para máximo reúso com restrições é bem semelhante ao do trabalho de Mann e Liu (1999), pode-se afirmar que este investimento seria válido.

Tabela 30. Avaliação econômica – Indústria Petroquímica

Custos Operacionais Anuais (\$/a)	Custo operacional com água externa	Custo operacional com tratam. biológico	Custo operacional anual total (\$/a)
Processo original	218 664 *	8996,76 **	227 660,76
Máximo reúso	184 412,16	6589,22	191 001,38
Máximo reúso com restrição	189 750,24	6874,10	196 624,34
Regeneração e reúso	174 054,96	5892,66	179 947,62
Máximo reúso p/ múltiplo contaminante	189 786,24	6769,13	196 555,37

* Considerando operações de 1 a 5, ou \$ 264 024/a incluindo operações 6 e 7.

** Descarte de efluente de 3730 t/d



CAPÍTULO 7

Resultados

Capítulo 7. Resultados

Este trabalho apresenta exemplos da aplicação do Diagrama de Fontes de Água em processos industriais que consomem grande quantidade de água: indústria de celulose e papel, indústria de sucos cítricos, indústria têxtil e indústria petroquímica. O procedimento DFA utilizado visa minimizar o consumo de água e maximizar o reúso sem grandes alterações nos processos. Além de ser de fácil aplicação e dos cálculos poderem ser feitos manualmente, o DFA permite também a consideração de restrições de processo, como proibições de reúso e operações de perda e/ou ganho de vazão com um ou múltiplos contaminantes. A especificação de metas de consumo e a síntese da rede são efetuadas simultaneamente.

Na primeira indústria analisada, a indústria de celulose e papel, foram estudados três casos: 1) indústria de papel (máximo reúso com múltiplos contaminantes); 2) indústria de celulose (máximo reúso e regeneração com reúso para simples contaminante) e 3) uma indústria brasileira de celulose que envolveu um caso de estudo real (máximo reúso e regeneração com reúso para simples contaminante). Verificou-se para o Caso 1, cujo resumo do resultado pode ser visualizado no Gráfico 1, que o DFA apresenta proposta com uma significativa redução do consumo de água em relação ao consumo original. Em comparação ao resultado com programação matemática, o procedimento DFA também alcançou uma redução, gerando um cenário muito próximo ao obtido por programação (cuja diferença está no reúso da operação 1 nas op. 2 e 7 e da eliminação do reúso da op. 7 na op. 2).

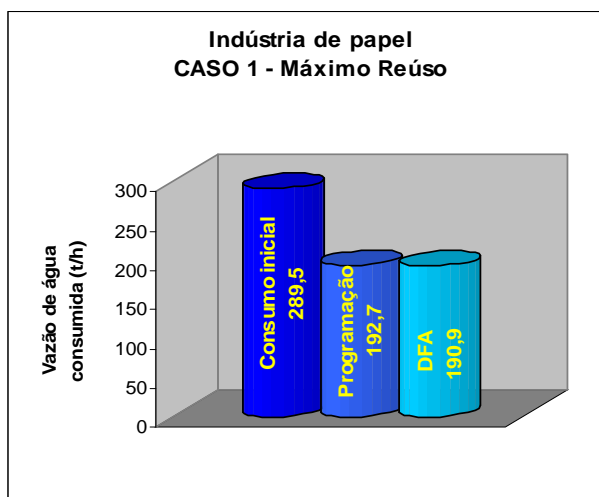


Gráfico 1. Resultado Indústria de Papel (Estudo 1: Caso 1) - Item 3.7.1

Para o Caso 2, após a aplicação do método DFA, verificou-se uma proposta de redução muito significativa em relação ao consumo original, tanto para máximo reúso quanto para regeneração com reúso. Observe no Gráfico 2 que a redução em relação ao resultado obtido por método gráfico (diagrama fonte-sumidouro e diagrama “path”) e programação matemática também é bastante significativa. Os cenários gerados não puderam ser comparados aos obtidos por método gráfico e programação, porque estes não estavam disponíveis no trabalho de referência.

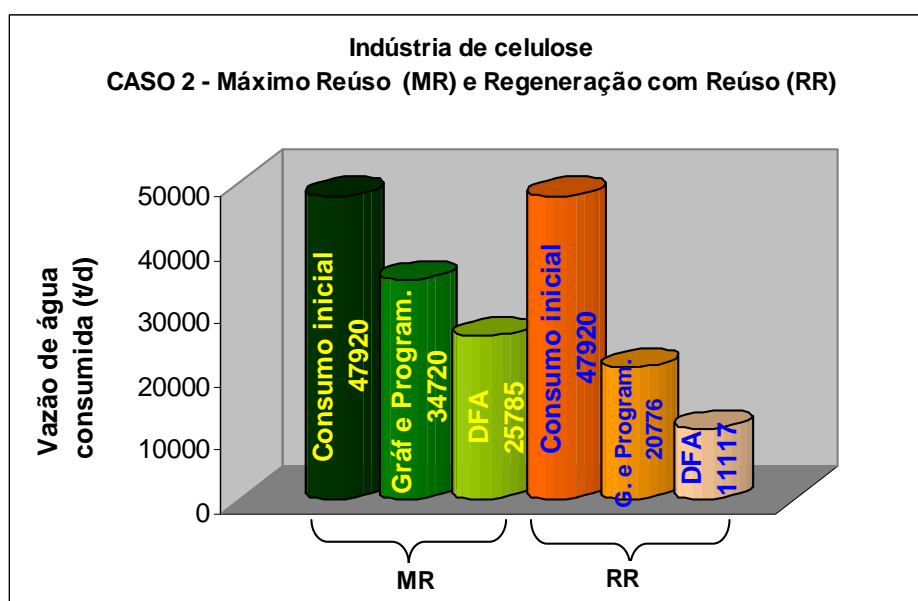


Gráfico 2. Resultado Indústria de Celulose (Estudo 1: Caso 2) - Item 3.7.2

Para o Caso 3, verificou-se uma possibilidade de redução substancial ao aplicar o procedimento DFA em uma indústria brasileira de celulose, como pode ser observado no Gráfico 3. A avaliação econômica preliminar (custo operacionais e de investimento) apontou para um custo anual total para regeneração (troca iônica) com reúso 57,7% menor do que para máximo reúso, sendo assim uma alternativa possivelmente economicamente atrativa para a indústria de celulose em estudo.

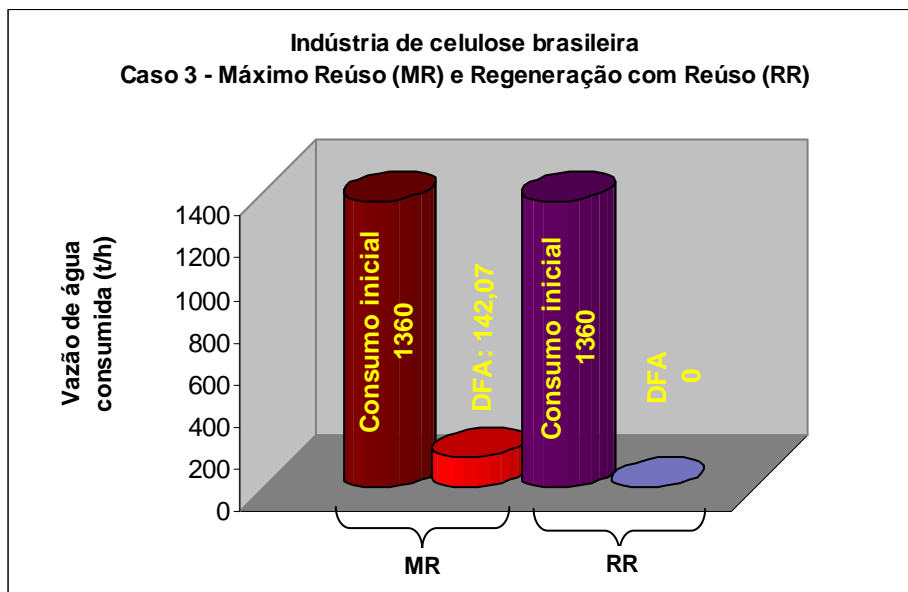


Gráfico 3. Resultado Indústria Brasileira de Celulose (Estudo 1: Caso 3) - Item 3.7.3

Na segunda indústria estudada, a indústria de sucos cítricos, foi verificado que para máximo reúso, os cenários gerados através do DFA alcançaram significativas reduções em relação ao consumo inicial. Em comparação com os resultados da tecnologia pinch, o DFA também alcançou uma redução de consumo. O Gráfico 4 apresenta estes resultados. Note que DFA 1 representa o cenário obtido respeitando as restrições impostas pelo processo, porém realizando reúsos oportunos, não-restritivos e que não foram realizados na aplicação da tecnologia pinch; e DFA 2 representa o cenário obtido respeitando as restrições e evitando reúsos que não foram realizados na tecnologia pinch, para nivelar a comparação. Para os cenários obtidos com regeneração e reúso, o DFA 1 (respeitando todas as restrições impostas pelo processo) alcançou uma significativa redução do consumo inicial, com um resultado comparável ao obtido com tecnologia pinch. Porém, isto pode ter

ocorrido devido à falta de dados no início do problema e às várias considerações e sugestões de concentrações de entrada e saída adotadas, uma vez que não foram disponibilizadas na fonte de dados utilizada. A avaliação econômica preliminar (custo operacionais e de investimento) mostrou que a regeneração com reúso pode ser economicamente viável para a indústria de sucos cítricos.

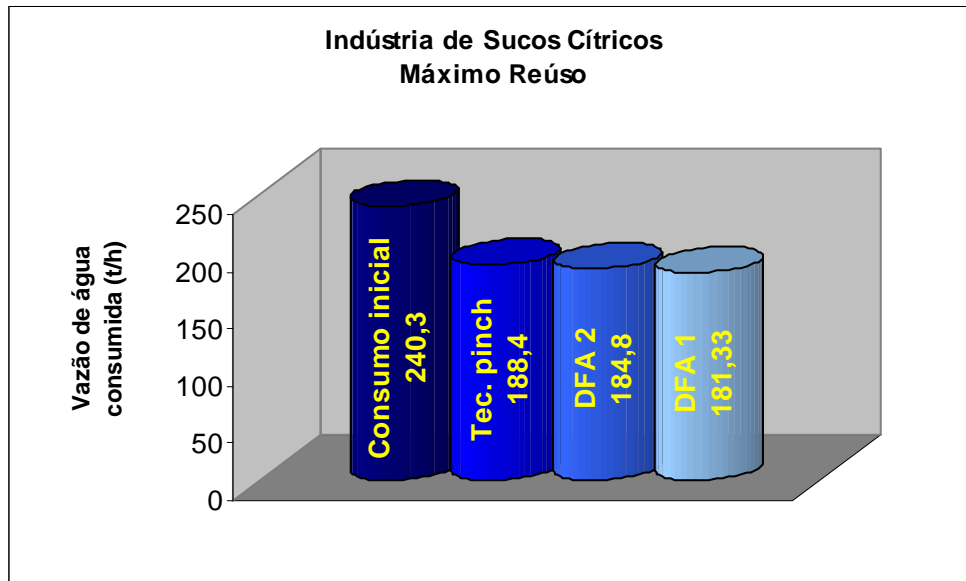


Gráfico 4. Resultado Indústria de Sucos Cítricos (Máximo Reúso) - Item 4.4.1

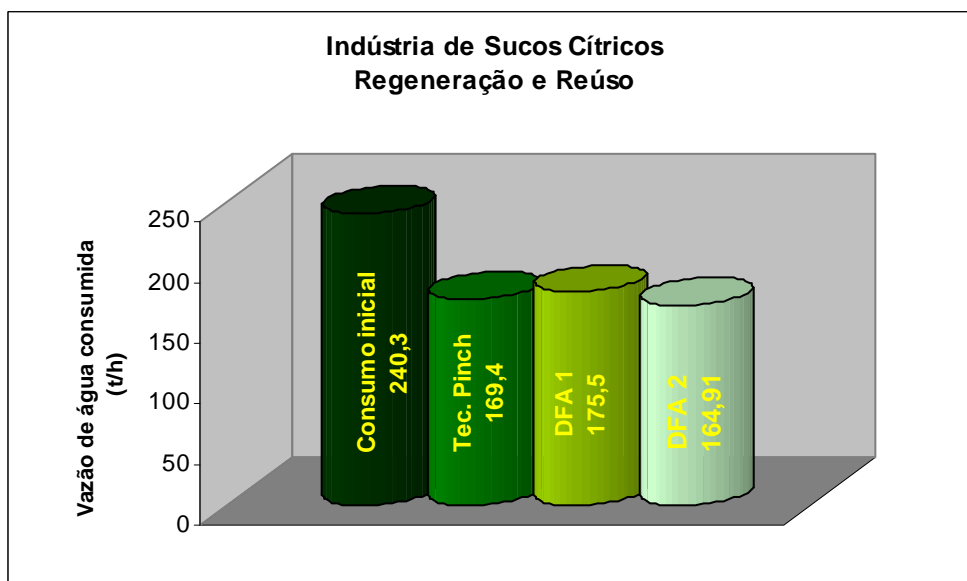


Gráfico 5. Resultado Indústria de Sucos Cítricos (Regeneração e reúso) - Item 4.4.2

Na terceira indústria estudada, a indústria têxtil, houve uma proposta com substancial redução do consumo inicial após a aplicação do DFA. As vazões dos cenários propostos (Gráfico 6) tanto para máximo reúso quanto para regeneração com reúso e reciclo foram iguais às obtidas com a tecnologia pinch. As redes obtidas por DFA estão dispostas de forma muito semelhante às da tecnologia pinch. Uma economia de 17,9% no custo operacional anual total foi obtida para máximo reúso e 49,4% para regeneração com reúso e reciclo.

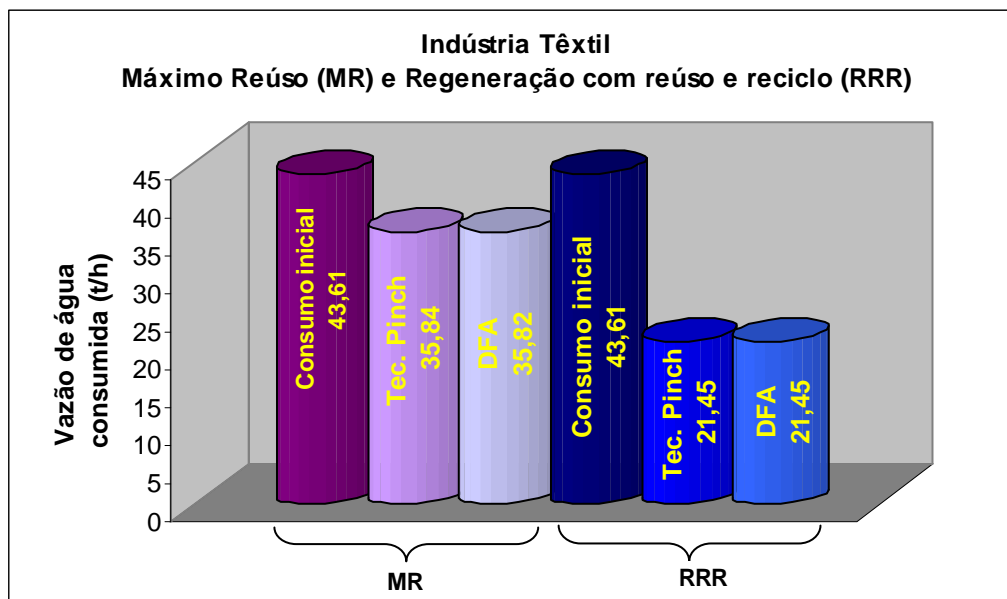


Gráfico 6. Resultado Indústria Têxtil - Itens 5.4.1 e 5.4.2

Na quarta indústria estudada, a indústria petroquímica, a tecnologia pinch e o DFA apresentam propostas com redução significativa do consumo de água (Gráfico 7), porém o DFA foi capaz de atingir uma maior redução. Note que neste caso não foram incluídas as operações 6 e 7. O cenário gerado ficou semelhante a estrutura da rede obtida por tecnologia pinch.

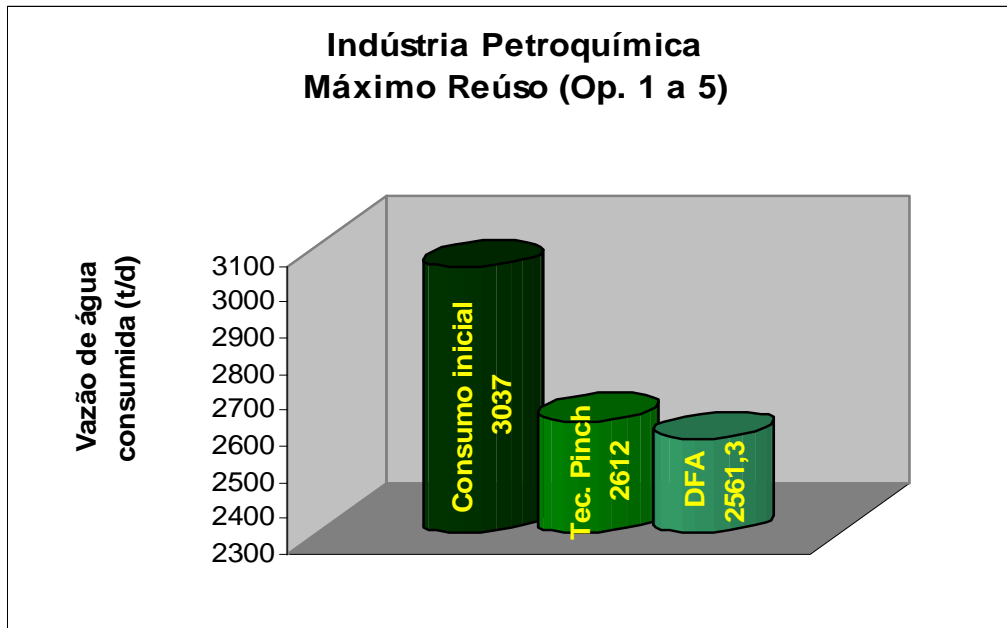


Gráfico 7. Resultado Indústria Petroquímica (Máximo Reúso) - Item 6.4.1

Respeitando as restrições impostas pelo processo (para um segundo contaminante) foi constatado que, tanto para máximo reúso quanto para regeneração e reúso, foram obtidos resultados significativos após aplicação do DFA, que podem ser observados no Gráfico 8. Note que as operações 6 e 7 são excluídas da análise de regeneração e reúso.

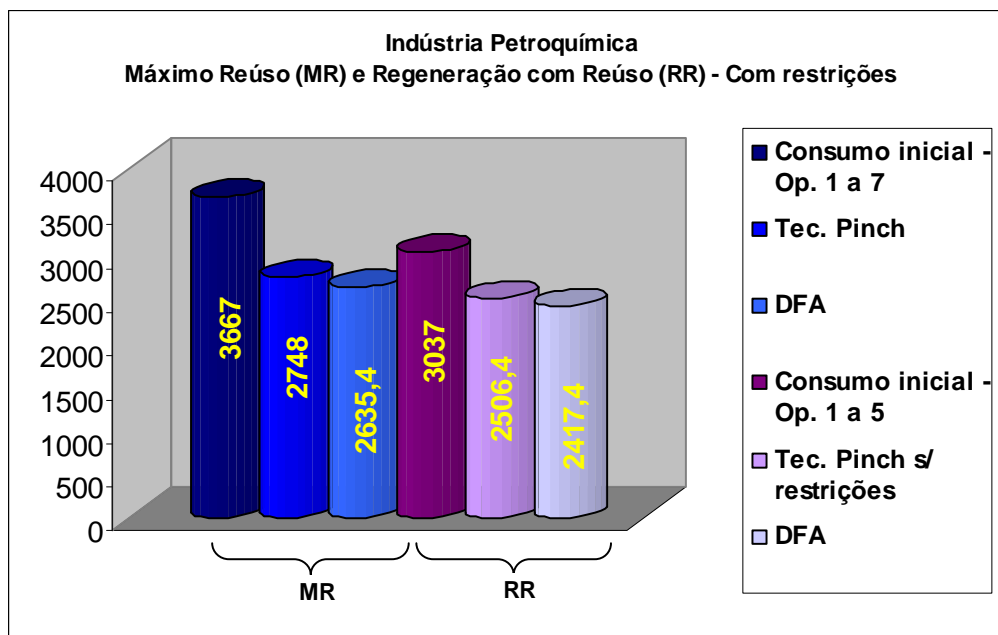


Gráfico 8. Resultado Indústria Petroquímica (Máx. reúso e Reg. com reúso, com restrições) -

Itens 6.4.2 e 6.4.3

Uma vez que o trabalho de Mann e Liu (1999), no qual os dados usados são apresentados, não considerou múltiplos contaminantes desde o início da análise, foi proposta então a aplicação do DFA para múltiplos contaminantes, gerando um cenário com redução de 22,1% no consumo de água. Observe que esta vazão é igual a obtida pelo DFA para máximo reúso, mostrada no Gráfico 8.

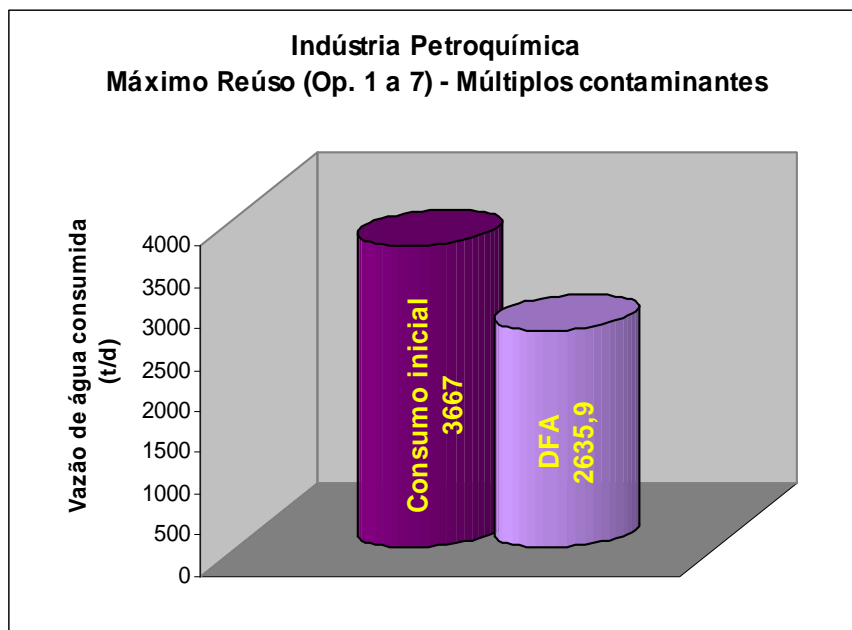


Gráfico 9. Resultado Ind. Petroquímica (Múltiplos contaminantes: Máximo Reúso) - Item 6.4.3



CAPÍTULO 8

Conclusões e Sugestões

Capítulo 8. Conclusões e Sugestões

8.1 Conclusões

Neste trabalho foi possível comprovar a praticidade, a eficiência e a economia de tempo e trabalho representada pelo uso do método Diagrama de Fontes de Água, podendo poupar um grande esforço computacional.

Esta dissertação contribuiu para a consolidação do procedimento do Diagrama de Fontes de Água (DFA), em desenvolvimento no Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) da Escola de Química/UFRJ, na análise das indústrias que consomem grande volume de água, visando identificar propostas para diminuir o consumo, reafirmando a importância desta ferramenta no combate ao desperdício dos recursos hídricos.

8.2 Sugestões

Para futuros trabalhos, são sugeridas as seguintes propostas:

- ✓ Considerar gastos com tubulação e bombeamento, no sentido de verificar a sua real importância ou influência no custo final dos cenários propostos;
- ✓ Aprofundar a avaliação econômica.

Referências Bibliográficas

ABBASI, G.Y.; ABBASSI, B.E. Environmental assessment for paper and cardboard industry in Jordan - a cleaner production concept. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, p. 321-326, 2004.

Agência de Água PCJ. Cobrança Uso da água. Disponível em: <http://www.agenciadeaguapcj.org.br/index.htm#>. Acesso em: 02 julho 2007.

ALMATÓ, M.; SANMARTÍ, E.; ESPUÑA, A.; PUIGJANER, L. Rationalizing the water use in the batch process industry. **Computers Chem. Engng**, v. 21, s.971-s.976, 1997.

ANDRADE, A.A. **Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento da Celulose Via Reutilização de Efluentes Industriais**. 2006. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, São Paulo.

Aracruz, Indústria de Papel e Celulose. **Processo kraft**, Apostila, 2001. 31 p.

_____. **Produção de celulose**. Relatório do Programa de Indução – Trainee, 2001. 187 p.

ASGHAR, M.N.; KHAN, S.; MUSHTAQ, S. Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge. **Journal of Environmental Management**, 2007. Article in Press.

ATKINSON, S. Treatment system tackles water purification and reuse in the pulp and paper industry. **Membrane technology**, n. 136, p. 10-11, 2001.

AVSAR, E.; DEMIRER, G.M. Cleaner production opportunity assessment study in SEKA Balikesir pulp and paper mill. **Journal of Cleaner Production**, v. xx, p. 1-10, 2006.

BECVAR, E.; HARRE, B.; SCHIFF, P. Perchlorate Treatment Technology – Ion exchange. **AFCEE/ERT Fact Sheet**, 2002. Disponível em: <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/perchloratetreatment/ionexchange.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2007.

BLOEMKOLK, J.W.; SCHAAF, R.J.V. D. Design alternatives for the use of cooling water in the process industry: minimization of the environmental impact from cooling systems. **J. Cleaner Production**, v.4, p. 21-27, 1996.

BNDES, Banco Nacional do Desenvolvimento. **O setor de papel e celulose no Brasil e no mundo: setorial**. 1995. 15 p.

BRACELPA, Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Desempenho do setor em 2007 e projeção para 2008**. São Paulo. 2007. 16 p.

_____. **Celulose e Papel**. São Paulo: Unipress, ano XV, 65, 1999.

CASANI, S.; ROUHANY, M.; KNOCHEL, S. A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. **Water Research**, v. 39, p. 1134-1146, 2005.

CASANI, S.; KNOCHEL, S. Application of HACCP to water reuse in the food industry. **Food Control**, v. 13, p. 315-327, 2002.

CASTRO P. *et al.* Improvements for mass-exchange networks design. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1649-65, 1999.

CEIVAP, Comitê da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Cobrança pelo uso de água. Disponível em: http://ceivap.org.br/gestao_1_4.php. Acesso em: 02 julho 2007.

CHMIEL, H.; KASCHEK, M.; BLOCHER, C.; NORONHA, M.; MAVROV, V. Concepts for the treatment of spent process water in the food and beverage industries. **Desalination**, v. 152, p. 307-314, 2002.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº. 357, 2005. 23 p.

DELGADO, B.E.P.C. **Minimização de efluentes aquosos em plantas industriais – Extensão do algoritmo Diagrama de Fontes de Água para regeneração diferenciada.** 2003. 317 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

_____. **Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes.** 2008. 451 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DEL GRANDE, M.H. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso Bahia Pulp.** 2004. 157 p. Dissertação (Mestrado profissional em gerenciamento e tecnologias ambientais) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia.

DEON, A.M. **Medição do custo das perdas associadas ao processo produtivo de fabricação de celulose e papel.** 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina.

DOERR, W.W.; ZINKUS, G.A.; BYERS, W.D. Identify appropriate water reclamation technologies. **Chemical Engineering Progress**, 94 (5), p. 19-31, 1998.

ELDEFRAWY, N.M.H.; SHAALAN, H.F. Integrated membrane solutions for green textile industries. **Desalination**, v. 204, p. 241-254, 2007.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) & WHO (World Health Organization). Codex Alimentarius Commission: **Report of the thirty third session of the Codex Committee on Food Hygiene**. Washington, DC: 2000. 82 p.

FERRARA, A.L. **A logística na indústria de suco de laranja concentrado**. Monografia (Engenharia de Produção) - Curso Universitário de Araraquara, São Paulo, 2003.

FREITAS, K.R. **Caracterização e reúso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

Genemco Catalog. Bertuzzi Citristar Juice Extractor, 1998. Disponível em: <http://www.genemco.com/catalog/screwfinishers.html>. Acesso em: 23 jan. 2008.

GOMES, J.F.S. **Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos**. 2002. 228 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

_____; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. Design Procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 474-485, 2007.

GOMEZ, J.; SALVELSKI, M.; BAGAJEWICZ, M. On a systematic design procedure for water utilization systems in refineries and process plants. **Chem Eng Commum**; 2000.

GUNARATNAM *et al.* Automated Design of Total Water Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 588-599, 2005.

KOPPOL, A.P.R. *et al.* On zero water discharge solutions in the process industry. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 151-171, 2003.

JOHNSON, T. Manganese: a controllable NPE. **Practical Solutions**, v. 84, n. 5, p. 35-37, 1996.

KLABIN, Bacell. Relatório Técnico, 2000.

LOVELADY, E.M.; EL-HALWAGI, M.; KRISHNAGOPALAN, G.A. An integrated approach to the optimization of water usage and discharge in pulp and paper plants. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 29, n. 1-3, p. 274-307, 2007.

MANN, J.G.; LIU, Y.A. **Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization**. New York: McGraw-Hill, 1999. 523 p.

MATSUMURA, E.M.; MIERZWA, J.C. Water conservation and reuse in poultry processing plant - A case study. **Resources Conservation & Recycling**, 2008. Article in Press.

MELO, A.R. **Otimização do reúso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil**. 2005. 206 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

MIRRE, R.C. **Recuperação e Reúso de Água na Indústria de Petróleo: Síntese de Redes de Transferência de Massa**. 2007. 197 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PARTHASARATHY, G.; KRISHNAGOPALAN, G. Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 61-79, 2001.

PIOTTO, Z.C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. 2003. 379 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37-58, 2004.

RABELO, M.S.; MORGADO, A.F.; NEVES, J.M. Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPE's) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF): estudo de caso com fechamento do circuito. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34. São Paulo, 2001. **Anais...**São Paulo, ABTCP, 2001, 10 p.

REBOUÇAS, A. C. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, n. especial, p. 341-345, 2003.

RICHARDSON, B. *et al.* Behaviour of non-process elements in the kraft recovery system. In: INTERNATIONAL CHEMICAL RECOVERY CONFERENCE. Flórida, 1998. **Anais** da TAPPI Proceedings, 1998. p. 1025-39.

RODDEN, G. Closure and corrosion – Don't need to be partners. **Corrosion**, v. 99, n. 5, p. 17-26, 1998.

SACON, V.; VENTURA, J.W.; HEINRICH, F. Balanço de metais e não metais numa fábrica de celulose kraft – um conceito para circuito fechado. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28. **Anais...** São Paulo, 1995, p. 941-949.

SANTOS, R.P. **Extensão e automatização do Diagrama de Fontes de Água usado no gerenciamento e redução do consumo de água em plantas industriais**. 2007. 161 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos

Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHOEBERL, P.; BRIK, M.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Treatment and recycling of textile wastewater case study and development of a recycling concept. **Desalination**, v. 171, p. 173-183, 2004.

SHAFIEI, S. *et al.* System closure in pulp and paper mills: network analysis by genetic algorithm. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, p. 131-135, 2004.

SOUZA, S.M.A.G.U.; MELO, A.R.; SOUZA, A.A.U. Re-utilisation conditions of wastewaters from textiles industries. **Resources Conservation & Recycling**, v. 49, p. 1-13, 2006.

STELLING, R.J. **Síntese Combinada de Redes de Equipamentos de Transferência de Massa e de Trocadores de Calor**. 2004. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

THEVENDIRARAJ, S.; KLEMES, J.; PAZ, D.; ASO, G.; GARDENAS, G.J. Water and wastewater minimisation study of a citrus plant. **Resources Conservation & Recycling**, v. 37, p. 227-250, 2003.

TWARDOKUS, R.G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

UJANG, Z.; WONG, C.L.; MANAN, Z.A. Industrial wastewater minimization using water pinch analysis: a case study on an old textile plant. **Water Science and Technology**, v. 46, p. 77-84, 2002.

U.S. Environmental Protection Agency & U.S. Agency for International Development. **Guidelines for water reuse**. Washington, DC: 2004. 478 p.

YAMANAKA, H.T. **Cítricos**. Série P + L. São Paulo: CETESB, 2005. 45p. (Guia Técnico Ambiental). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 20 jan. 2008.

YANG, Y.H.; LOU, H.H.; HUANG, Y. L. Synthesis of an optimal wastewater reuse network. **Waste Management**, v. 20, p. 311-19, 2000.

WANG, Y.P.; SMITH, R. Wastewater minimization. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 981-1006, 1994a.

WANG, Y.P.; SMITH, R. Wastewater Minimization with flowrate constrains. **Trans I Chem**, v. 73(a), p. 889-904, 1995.

ZBONTAR, L.; GLAVIC, P. Total site: wastewater minimization – Wastewater reuse and regeneration reuse. **Resources, conservation and recycling**, v. 30, p. 261-275, 2000.

Anexo 1

Metodologia do Diagrama de Fontes de Água: Múltiplo Contaminante

A metodologia do DFA para múltiplo contaminante será apresentada através de um estudo de caso, descrito no tese de mestrado de Mirre (Mirre, 2007) para melhor assimilação didática da metodologia. Será tratado um problema disposto por Wang e Smith (1994a), conforme dados limites de vazão (f_k , em t/h) e de concentração de entrada e saída ($C_{ik,max}$ e $C_{fk,max}$, em ppm, respectivamente), para as correntes de água de processo, mostrados na Tabela A1.1.

Tabela A1.1. Dados do problema apresentado por Wang e Smith (1994a)

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	Δm_k (g/h)
1	45	A	0	15	675
		B	0	400	18.000
		C	0	35	1.575
2	34	A	20	120	3.400
		B	300	12.500	414.800
		C	45	180	4.590
3	56	A	120	220	5.600
		B	20	45	1.400
		C	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. Já os contaminantes A, B e C são, respectivamente, hidrocarbonetos, H₂S e sal. O valor individual da carga de contaminante (Δm) em uma dada operação é obtido por meio da Equação A1.1, que relaciona a vazão (f) e a diferença de concentração entre a entrada e a saída nas operações (ΔC). Quando se considera a situação de máximo reúso, os valores das concentrações, tanto de entrada (C_{in}) quanto de saída (C_{out}), são máximos, medidos por fatores como limite de solubilidade, por exemplo.

$$\Delta m = f \cdot \Delta C = f \cdot (C_{out} - C_{in}) \quad (A1.1)$$

Relações de transferência

Em sistemas envolvendo a presença de múltiplos contaminantes, deve-se considerar que haja uma simultaneidade na transferência destes contaminantes na corrente de água. Esta transferência obedece a uma lei de transferência de massa nas operações, de modo que, se for estabelecida uma linearidade para esta relação, de acordo com a Equação A1.2, um contaminante será transferido na mesma proporção que o outro.

$$\frac{\Delta C_{jk}}{\Delta C_{ik}} = cte \quad (A1.2)$$

onde i e j representam os contaminantes, e k, a operação.

Para o problema exemplo, a Tabela A1.2 mostra todas as relações de transferência possíveis, independente do contaminante de referência escolhido.

Tabela A1.2. Relações de transferência

Relação de transferência de massa

$\Delta C_{A1} / \Delta C_{B1}$	0,0375
$\Delta C_{A1} / \Delta C_{C1}$	0,4286
$\Delta C_{B1} / \Delta C_{C1}$	11,4286
$\Delta C_{A2} / \Delta C_{B2}$	0,0082
$\Delta C_{A2} / \Delta C_{C2}$	0,7407
$\Delta C_{B2} / \Delta C_{C2}$	90,3704
$\Delta C_{A3} / \Delta C_{B3}$	4,0000
$\Delta C_{A3} / \Delta C_{C3}$	0,0108
$\Delta C_{B3} / \Delta C_{C3}$	0,0027

A escolha do contaminante de referência segue critérios essencialmente heurísticos. Assim, sua eleição o identifica como aquele que possui a menor concentração, uma vez que este servirá de fonte para o reúso nas demais operações. Entretanto, esta pode não ser uma regra única e universalmente verdadeira; somente estudos mais específicos, incluindo casos mais amplos, é que poderão apontar na validação deste critério. Após a sua definição, todos os cálculos são baseados neste contaminante escolhido. Em princípio, considerando a independência da escolha, os outros contaminantes irão requerer a mesma vazão de água para atender às restrições do processo.

Para o problema em análise, este contaminante de referência adotado seria o contaminante A. Porém, deve-se verificar a consistência desta heurística testando esta condição para os demais.

A Tabela A1.3 apresenta uma forma de se considerar os dados do problema para cada contaminante e para cada operação, relativamente ao contaminante de referência.

Tabela A1.3. Concentração para os contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (referência: contaminante A)

Contaminante	Concentrações (ppm)				
A	0	15	20	120	220
B1	0	400			
C1	0	35	⊗	⊗	
B2			300	12.500	
C2			45	180	
B3				20	45
C3				200	9.500

Neste caso, o estudo é feito com base no contaminante A como referência. É preciso selecionar também a operação de referência, a partir dos quais serão baseados os cálculos de verificação de possibilidades de reúso para as outras operações.

Os limites de concentração dados pelo problema são colocados para cada contaminante na operação em função do contaminante de referência. Aqui, se considera que o reúso seja feito primeiramente da operação 1 para a operação 2, e, posteriormente, da 1 para a 3. Assim, a operação 1 é definida aleatoriamente como a de referência e, para o contaminante B, verifica-se, pela relação de transferência $((1/0,0375) \cdot (20 - 0) = 526 \text{ ppm})$, que não se pode reusar o efluente considerando B de 1 para 2, pois quando Bin é 300 ppm na operação 2, este é maior que 300 ppm na operação 1 (526 ppm), o que inviabiliza o reúso. Na Tabela A1.3, o círculo cruzado representa a inviabilidade na coluna de A = 20 ppm. Com isso, deve-se identificar a posição em que a saída da operação 1 para B é equivalente (ou melhor, no máximo) à entrada da operação 2 para este mesmo contaminante. Esta estratégia é feita deslocando-se o valor de 300 ppm em 2 até o ponto em que coincida o valor de 300 ppm na operação 1. Com a relação de transferência de B1 em relação à A, obtém-se o valor correspondente para A, quando B for igual à 300 $((1/0,0375) = (300-0)/(X-0), X = 11,25 \text{ ppm})$. Da mesma forma, quando se desloca a posição de

300 na operação 2, é forçado o deslocamento simultâneo do valor de saída de B na operação 2, que é de 12500 ppm. Neste caso, para se conhecer o deslocamento correspondente em A, deve-se usar a relação de transferência de B2 em função de A ($(1/0,0082) = (12500-300)/X-11,25$), $X = 111,25$ ppm). Determinado este valor, têm-se agora os valores deslocados em relação ao contaminante A. Conforme visto, a estratégia do deslocamento altera os limites de concentração do contaminante de referência, o que influirá na resolução do DFA e, por conseguinte, na configuração do fluxograma gerado, permitindo a prática do reúso entre as correntes.

A mesma lógica é seguida quando se analisa o contaminante B na operação 3, quando $B_{3in} = 20$ ppm, B1 (operação 1 como referência) é muito maior que este valor, de acordo com a relação de transferência. Procedese, então, ao deslocamento, verificando qual o valor que A teria quando $B1 = 20$ ppm, seguindo a relação de transferência de B1 em função de A. Ocorre que, deslocando o valor de 20 ppm em B3, $B_{3out} (= 45$ ppm) também sofre deslocamento, pois há um carreamento dos limites de concentração (inferior e superior) com esta ação; sendo assim, necessita-se descobrir o valor de A que corresponde a este deslocamento, usando, para isso, a relação de transferência de B3 em A.

Análise semelhante é feita para o contaminante C. No entanto, neste caso, verifica-se que a entrada de C na operação 2 ($C_{2in} = 45$ ppm) equivale a um valor menor que 45 ppm nesta coluna ($A = 20$ ppm), de acordo com a relação de transferência. Sendo assim, o reúso já é possível e não é necessário promover o deslocamento. Do mesmo modo, verifica-se, pela relação de transferência, que a entrada de C na operação 3 ($C_{3in} = 200$ ppm) é maior do que o valor equivalente de C1 em $A = 120$ ppm, o que também possibilita o reúso, dispensando o deslocamento. Ou seja, C1 em $A = 120$ ppm é menor que $C3 = 200$ ppm em $A = 120$ ppm.

A lógica do deslocamento

A saída de uma operação deve ter no máximo a concentração de entrada da candidata ao reúso (seguinte), 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 reúso).

O simples fato do deslocamento provoca uma alteração nos limites de concentração do contaminante de referência, possibilitando a atividade de reúso, influenciando nas configurações dos fluxogramas, pois estes limites serão considerados na construção do DFA.

As novas concentrações obtidas após a etapa de verificação de necessidade de deslocamento são então definidas, conforme os valores alocados na Tabela A1.4.

Tabela A1.4. Valores ajustados pelo deslocamento, para as concentrações dos contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (contaminante A como referência)

Contaminante	Concentrações (ppm)					
A	0	0,75	11,25	15	100,75	111,25
B1	0	[20]	[300]	400		
C1	0	[1,75]	[26,25]	35		
B2			300	[758]	[11.219]	12.500
C2			45	[50]	[166]	180
B3		20	[20]	[21]	45	
C3		200	[200]	[549]	9.500	

Com isso, é gerada a Tabela A1.5, para visualizar os limites de cada contaminante nas operações. Constata-se que o deslocamento promovido para atender às condições de reúso, não interfere na quantidade de contaminante transferido (Δm).

Tabela A1.5. Dados limites do problema após adaptação com o deslocamento, para o contaminante A

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	Δm_k (g/h)
1	45	A	0	15	675
		B	0	400	18.000
		C	0	35	1.575
2	34	A	11,25	111,25	3.400
		B	300	12.500	414.800
		C	45	180	4.590
3	56	A	0,75	100,75	5.600
		B	20	45	1.400
		C	200	9.500	520.800

A construção do Diagrama de Fontes de Água (DFA)

O DFA estabelecerá as metas para a síntese da rede de equipamentos de transferência de massa, informando a mínima vazão de água limpa necessária para a rede. Após o procedimento, constrói-se o fluxograma desta rede, com base na vazão total de cada operação, através de balanços materiais em pontos de mistura e em divisores de correntes, e nos limites de concentração a serem obedecidos pelos Δm 's fixos de cada operação, para que não sejam violadas, ou seja, não ultrapassem estes valores.

A montagem do DFA é realizada pela seqüência de algumas etapas. Inicialmente, ordenam-se crescentemente as concentrações do contaminante de referência, considerando os novos valores deslocados. Abaixo de cada uma delas, estende-se uma linha vertical que representa os respectivos limites, entre os quais definem-se como intervalos de concentração. Após isso, são então colocadas as operações seguindo os seus limites de entrada e de saída, associando-as às respectivas vazões limites. A fonte de água primária, a 0 ppm, é chamada de fonte externa. As fontes de água com concentrações iguais as de entrada e de saída de cada operação são chamadas de fontes internas. De acordo com a definição do problema, podem existir outros tipos de fontes de água no processo, como, por exemplo, a água industrial ou mesmo a água

regenerada. A outra etapa seria a de calcular os Δm 's em cada intervalo, representando a quantidade necessária para a remoção do contaminante naquele intervalo.

Neste problema, a fonte externa ($f_{ep,k,i}$) e as fontes internas de água ($f_{ip,k,i}$), têm suas concentrações ordenadas crescentemente, definindo os intervalos, conforme mostra a Figura A1.1. Aqui, tem-se apenas uma fonte externa, com concentração nula, ou seja, $C'_{fea} = \{0\}$. Já as fontes internas, definem o conjunto de concentrações $C'_{fia} = \{0,75, 11,25, 15, 100,75, 111,25\}$. Assim, os limites são definidos por $C' = C'_{fea} \cup C'_{fia}$, onde C' é o conjunto de concentração relativo a todas as fontes disponíveis de água. Para este problema, $C' = \{0, 0,75, 11,25, 15, 100,75, 111,25\}$.

A vazão total de água requerida da fonte p pela operação k , no intervalo de concentração i (f'_{pki}), pode ser determinada pela Equação A1.3.

$$f'_{pki} = f_{pki} + f_{p,k,i-1} \quad (\text{A1.3})$$

onde f_{pki} representa a vazão de água da fonte p (interna ou externa) utilizada pela operação k , no intervalo i , e $f_{p,k,i-1}$ é a vazão de água utilizada no intervalo anterior ($i-1$).

Para fontes externas, o valor de f_{pki} é dado pela Equação A1.4; para fontes internas, usa-se a Equação A1.5.

$$f_{pki}^i = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=1}^{N_{fia,i}} (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^e} + f_{ip,k,i-1} \quad (\text{A1.4})$$

$$f_{pki}^i = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=p-1}^p (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^i} + f_{ip,k,i-1} \quad (\text{A1.5})$$

onde C_{ij} é a concentração na qual a fonte interna j é utilizada no intervalo i ; C_p^e a concentração da fonte externa p ; C_p^i é a concentração da fonte interna p ; C_{fi} a

concentração final do intervalo i e $N_{\text{fia},i}$ é o número de fontes internas disponíveis no intervalo i .

O número de intervalos de concentração (N_{int}) passa a ser definido como $N_{\text{int}} = N_{C'} - 1$, onde $N_{C'}$ é o número de elementos do conjunto C' .

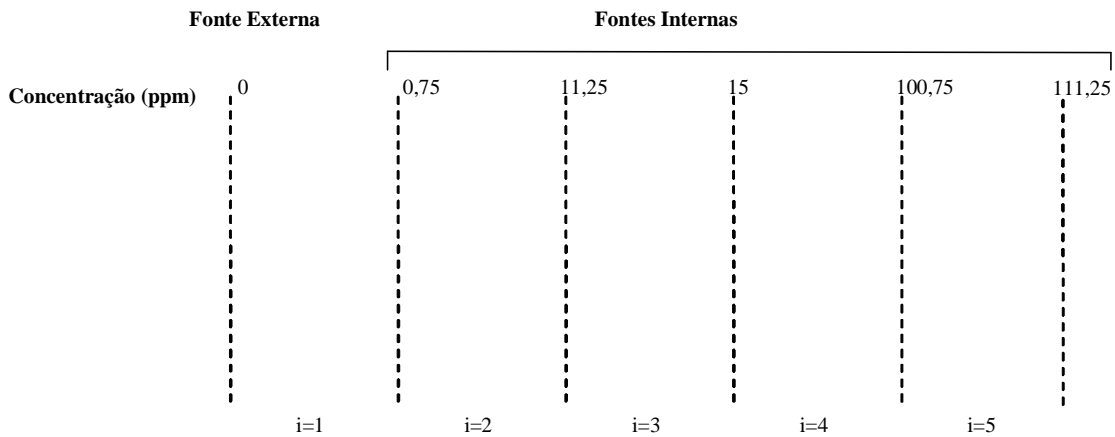


Figura A1.1. Etapa inicial da construção do diagrama de fontes de água

A representação das operações de transferência de massa é feita por meio de setas, na qual partem da concentração inicial (máxima de entrada) e se estendem até a concentração final (máxima de saída) da respectiva operação. As vazões limites são associadas a cada operação no diagrama, conforme mostra a Figura A1.2. Já o posicionamento das operações no diagrama deve, preferencialmente, seguir a ordem crescente das concentrações de entrada, de cima para baixo, para facilitar a evolução do procedimento.

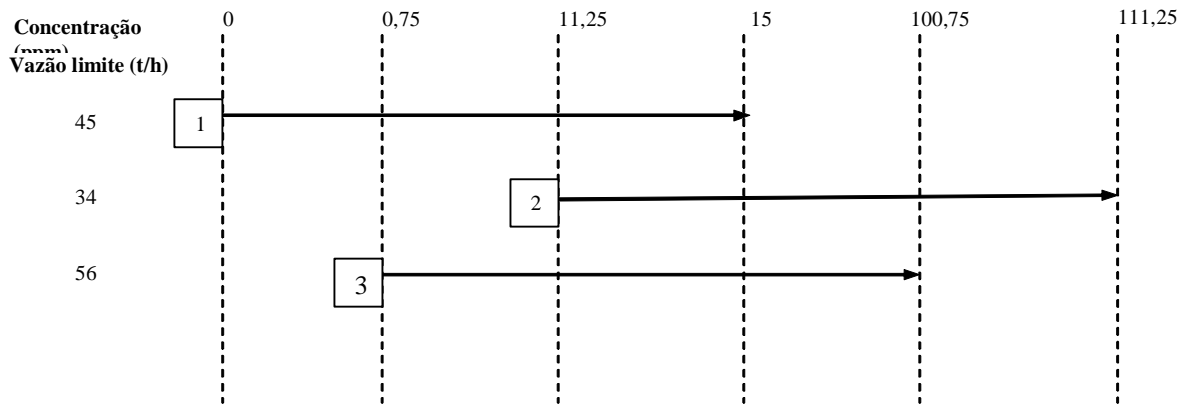


Figura A1.2. Representação das operações no diagrama de fontes de água

A etapa seguinte é a determinação da quantidade de massa transferida em cada processo k , e em cada intervalo i (Δm_{ki}), que é dada pela Equação A1.6.

$$\Delta m_{ki} = f_k x (C_{fi} - C_{ii}) \quad (\text{A1.6})$$

onde C_{fi} é a concentração final do intervalo i , C_{ii} é a concentração inicial do intervalo i , f_k é a vazão mássica limite da corrente k , $k = 1, \dots, N_{op}$ e $i = 1, \dots, N_{int}$. Os respectivos valores de Δm são colocados entre parênteses, sobre as setas, e expressos em kg/h (Figura A1.3).

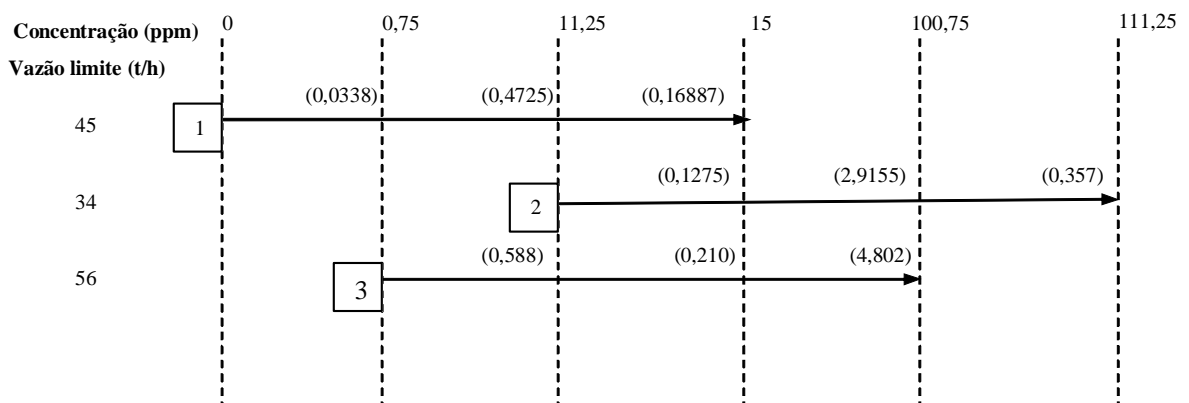


Figura A1.3. Quantidade de massa transferida em cada operação, no diagrama de fontes de água

A mínima vazão de consumo de água primária deve ser garantida. Para tanto, a construção da rede de transferência de massa deve ser iniciada no

intervalo de menor concentração, além de atender à premissa de duas heurísticas:

1) As fontes externas somente deverão ser usadas na indisponibilidade de fonte interna, tanto em quantidade (vazão) quanto em qualidade (concentração). Na falta de uma fonte interna, a prioridade é sempre da proveniente da mesma operação.

2) Para uma dada operação, a fonte de água utilizada em um certo intervalo de concentração deve absorver a quantidade de massa a ser transferida no respectivo intervalo, o que assegura a não violação das concentrações máximas de entrada e de saída.

A qualidade da água a ser reusada deve sempre atender àquela de menor valor agregado, ou seja, a de maior concentração de contaminantes; além disso, a vazão de água deverá provir preferencialmente de intervalos de concentração anteriores. Em casos contrários a essas possibilidades, a fonte a ser usada será de água primária.

O procedimento de alocação de água se inicia pela verificação das fontes de água disponíveis em cada intervalo. Assim, no primeiro intervalo, tem-se apenas a operação 1 e disponível somente a fonte de água primária (a 0 ppm). A vazão de água necessária para assimilar o Δm desta operação neste intervalo é obtida pela expressão $\Delta m = f \cdot \Delta C$, ou seja, $33,8 = f \cdot (0,75 - 0)$, cujo valor é 45 t/h.

No segundo intervalo, estão presentes as operações 1 e 3. Têm-se disponíveis 45 t/h a 0,75 ppm, vindos da operação 1 do intervalo anterior (com prioridade de uso para esta mesma operação), e qualquer vazão a 0 ppm. Para a operação 1, há necessidade de 45 t/h para este intervalo [$472,5 = f \cdot (11,25 - 0,75)$, $f = 45$ t/h], a qual já é suprida pela vazão que chega do intervalo 1. Com isso, resta apenas a água limpa para a operação 3, cuja vazão necessária será de 52,27 t/h [$588 = f \cdot (11,25 - 0)$].

No terceiro intervalo, têm-se as três operações do problema. As fontes disponíveis são: 45 t/h a 11,25 ppm (prioritários para a operação 1), 52,27 t/h a 11,25 ppm, vindos da operação 3 do intervalo anterior (prioritários para esta

mesma operação), e uma vazão de água limpa (0 ppm). A vazão necessária para a operação 1 neste intervalo é de 45 t/h, vindos do intervalo anterior. Para a operação 3, pode-se calcular o Δm para a vazão oriunda do intervalo anterior, ou seja, $\Delta m = 52,27 (15 - 11,25) = 196,01$ g/h. Restam então, para este intervalo, $210 - 196,01 = 13,99$ g/h. Com este valor de Δm remanescente, obtém-se a vazão que é necessária com a fonte disponível para a remoção exigida. Neste caso, só há água limpa disponível, assim a vazão será 0,93 t/h (este valor também pode ser obtido diretamente pela Equação 4.3, para fonte externa). Para a operação 2, só há disponível água limpa, cuja vazão requerida equivale a 8,5 t/h ($127,5 = f. (15 - 0)$).

No quarto intervalo, estão presentes as operações 2 e 3, e disponíveis 45 t/h da saída da operação 1, 8,5 t/h da operação 2, provenientes do intervalo anterior (mas com prioridade de uso para esta mesma operação no presente intervalo) e 53,2 t/h ($52,27$ t/h + $0,93$ t/h) da operação 3, oriundas do intervalo anterior (prioritárias para esta operação). Calcula-se então o Δm que é removido com a vazão originária do intervalo anterior da operação 2 ($\Delta m = 8,5 \cdot (100,75 - 15) = 728,88$ g/h). Com isso, verifica-se que a carga mássica restante a assimilar seria de 2186,62 g/h ($= 2915,5 - 728,88$), cuja vazão necessária para a fonte disponível de 45 t/h a 15 ppm será de 25,5 t/h [$2186,62 = f. (100,75 - 15)$]. Para a operação 3, o Δm removido com a vazão do intervalo anterior de 53,2 t/h, será de 4561,9 g/h. Faltam, então, 240,1 g/h ($= 4802 - 4561,9$), cuja vazão necessária a 15 ppm (vindos do restante da saída da operação 1) será de 2,8 t/h.

No quinto intervalo, só está presente a operação 2. Já as fontes disponíveis são: 22,7 t/h [$= 45$ (total disponível da saída da operação 1) $- 25,5$ (destinadas à operação 2) $- 2,8$ (destinadas à operação 3)] a 15 ppm, 34 t/h ($= 25,5 + 8,5$) a 100,75 ppm da mesma operação do intervalo anterior (prioritárias), e 56 t/h ($= 53,2 + 2,8$) a 100,75 ppm, provenientes da saída da operação 3. A prioridade para o emprego de reuso é sempre atribuída à fonte de água mais contaminada, ou seja, a de 100,75 ppm. Entretanto, a vazão de 34 t/h que chega da operação 3 do intervalo anterior já é suficiente para o Δm requerido. Deste modo, está concluído o procedimento de alocação de água através do diagrama de fontes de água, para este caso. A próxima etapa é somar as vazões em cada intervalo, identificando o ponto em que a mudança

de vazão estabelece o *pinch* e, deste modo, gerar o fluxograma correspondente deste processo. A mínima vazão de água externa pode ser encontrada através da Equação (A1.7).

$$f_p^e = \sum_{k=1}^{N_{op}} \sum_{i=1}^{N_i} f_{pki}^e \quad (\text{A1.7})$$

A estrutura final do DFA, com a indicação das possibilidades de reúso das correntes, está representada na Figura A1.4.

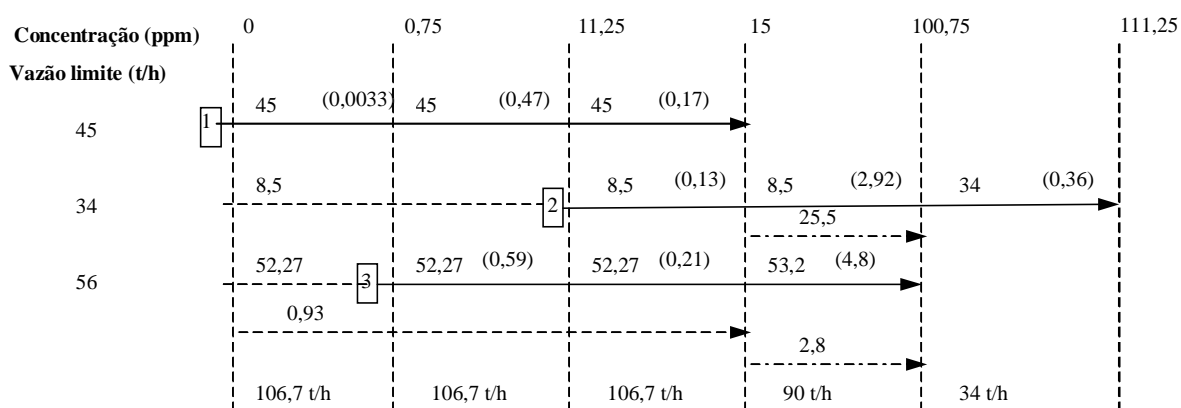


Figura A1.4. Estrutura do DFA, elaborado com base no contaminante A como referência

A geração simultânea de fluxogramas a partir do DFA

Após finalizar o procedimento do DFA, é possível gerar o fluxograma do processo considerando o reúso das correntes estabelecidas a partir do método. Com os resultados obtidos para o exemplo apresentado, a Rede de Transferência de Massa (RTM) sintetizada para o mínimo consumo de água primária é mostrada na Figura A1.5.

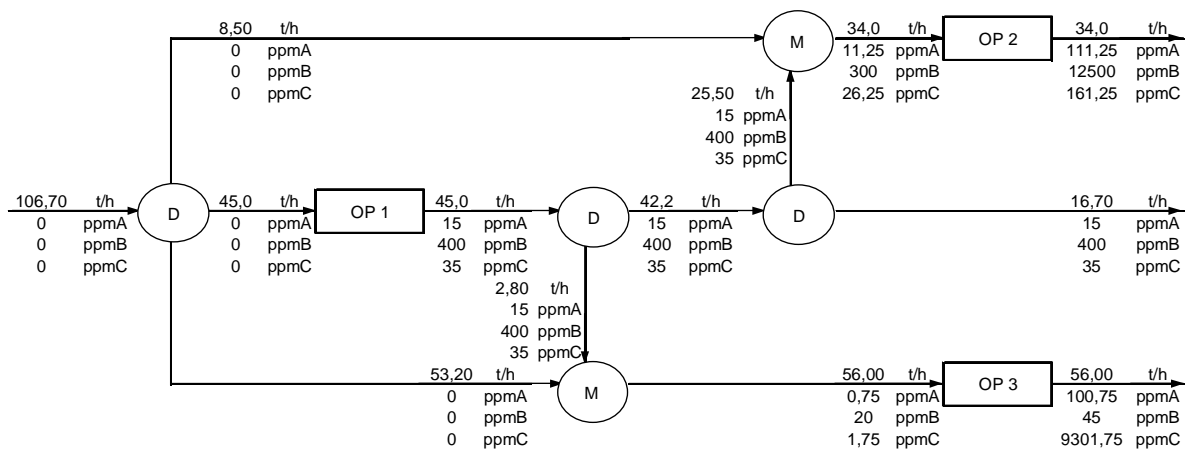


Figura A1.5. Rede de transferência de massa para o máximo reúso, referência:contaminante A

Com a rede montada, é necessário verificar se todas as restrições de concentração e de taxa de transferência de massa são satisfeitas, para todas as correntes, nas operações 1, 2 e 3. Neste caso, estas restrições são atendidas. Em caso contrário, deveriam ser recalculadas as vazões necessárias para não violar as concentrações máximas, a partir da consideração dos Δm 's estabelecidos.

A Tabela A1.6 resume os resultados obtidos na consideração de todos os contaminantes como referência, em cada caso, conforme resolvidos no trabalho de Gomes (2002). Quando se resolve o problema considerando o contaminante B como referência, ocorre violação das concentrações em uma dada operação. O ajuste de vazão foi realizado, chegando ao valor de 106,70 t/h como a mínima vazão de água necessária para satisfazer às condições, com a indicação entre parênteses. Nota-se que há um indicativo de que a vazão mínima permanece a mesma em cada caso, independente da escolha que se faça para o contaminante de referência.

Tabela A1.6. Resultados do problema para cada contaminante de referência (Gomes, 2002)

Contaminante de referência	Vazão mínima de água (t/h)	Houve deslocamento?	Restrições atendidas?
A	106,70	Sim	Sim
B	76,11 (106,70)	Não	Não (Sim)
C	106,70	Sim	Sim

A metodologia prevê a mínima vazão de água limpa necessária, que é afetada pela configuração da rede para atender às restrições, dependendo do contaminante de referência adotado. Entretanto, há indícios de dependência do contaminante de referência escolhido para o alcance de uma rede de transferência de massa otimizada. Isto sugere que a metodologia seja testada para cada contaminante de referência, de modo a identificar a configuração que leve a um mínimo consumo de água. Porém, como esta relação ainda não se encontra bem definida no estágio atual da técnica, estudos mais específicos devem ser dirigidos para melhor estabelecer este problema.

É importante destacar a inferência de regras evolutivas para redes com violação da concentração máxima, onde se faz necessário:

- (1) reduzir a vazão da corrente de maior concentração dos contaminantes que é reusada na operação cuja concentração máxima de entrada foi violada; e
- (2) deslocar (transferir) a vazão da corrente de entrada que está em concentração menor de contaminantes que a “concentração máxima” de entrada para a operação onde é reusada, reduzindo sua vazão em outra operação que ainda não atingiu a concentração máxima de entrada.

Estas regras tornam-se mecanismos importantes para o auxílio da obtenção de uma solução mais próxima possível da ótima partindo de uma solução alcançada com o DFA, dispensando a necessidade de se adotar programação matemática para, ao menos, resolver todo o problema de síntese. Com isso, pode-se buscar soluções mais aprimoradas sem incorrer na problemática do esforço resultante de implementação computacional.