



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Escola de Química

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

REDUÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Paula Regina da Silveira Scarlati

Rio de Janeiro

2013

Paula Regina da Silveira Scarlati

**REDUÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2013

S286r Scarlati, Paula Regina da Silveira.

Redução do consumo de água na indústria petroquímica /
Paula Regina da Silveira Scarlati. – 2013.
xvii, 207 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Eduardo
Mach Queiroz.

1. Reuso de água. 2. Integração mássica. 3. Petroquímica.
– Teses. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. (Orient.). II.
Queiroz, Eduardo Mach. (Orient.). III. Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 665.5

Paula Regina da Silveira Scarlati

**REDUÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA NA
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase em Tecnologia de Processos e em Petroquímica.

Orientada por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Aprovada por:

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2013

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido marido, Hélder Mattos, pelo enorme incentivo, compreensão nas inúmeras ocasiões em que não pude lhe dar a merecida atenção e, sobretudo, pelo amor e carinho.

Aos meus pais, pelo amor e exemplos de vida.

À minha irmã, pelo carinho e cumplicidade.

Aos meus grandes amigos, pelas palavras de incentivo e pela amizade verdadeira.

Aos meus orientadores, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Eduardo Mach Queiroz, pela transmissão de conhecimentos e pelo enorme apoio concedido durante todo este trabalho.

Aos professores da Escola de Química, por terem contribuído fortemente para a minha formação.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Devemos reconhecer que, no meio de uma magnífica diversidade de culturas e formas de vida, somos uma família humana e uma comunidade terrestre com um destino comum. Devemos somar forças para gerar uma sociedade sustentável global baseada no respeito pela natureza, nos direitos humanos universais, na justiça econômica e numa cultura da paz.

ONU, *A Carta da Terra*, 1992.

RESUMO

SCARLATI, Paula Regina da Silveira. **Redução do consumo de água na indústria petroquímica**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A água é um fluido utilizado intensivamente na indústria em função de suas propriedades físicas e de sua relativa abundância. Entretanto, este recurso está cada vez mais escasso na natureza. As atividades industriais produzem significativos volumes de efluentes líquidos, que muitas vezes são despejados em corpos hídricos sem nenhum tratamento, degradando o ecossistema e agravando o problema da escassez de água. Indústrias de todos os segmentos vêm aderindo a melhores práticas ambientais, com o intuito de se adaptarem às atuais restrições. No que diz respeito ao uso sustentável da água, tais novas medidas incluem: melhorias no gerenciamento hídrico; mudanças no processo para reduzir a demanda inerente de água e projetos de reuso de efluentes aquosos. Considerando este contexto, esta dissertação aborda o reuso de águas residuais em plantas petroquímicas, setor bastante representativo devido ao seu substancial consumo de água, tendo como finalidade a aplicação do Diagrama de Fontes de Água (DFA) num estudo de caso de uma planta localizada em Taiwan, explorando-se as opções de máximo reuso e de regeneração com reuso. O DFA é uma metodologia sistemática utilizada para otimizar redes de água em processos industriais, sendo capaz de gerar simultaneamente a meta de mínimo consumo e a rede de transferência de massa. A aplicação do método do DFA no estudo de caso possibilitou a geração de redes com significativa redução do consumo de água em relação ao consumo original, sendo muitos destes resultados similares ou superiores aos apresentados na literatura. As redes propostas possibilitaram a redução de até 32,7% do consumo de água, de 84% da geração de efluentes e de 26,8% dos custos totais da planta original.

Palavras-chave: Reuso de água. Integração mássica. Petroquímica.

ABSTRACT

SCARLATI, Paula Regina da Silveira. **Redução do consumo de água na indústria petroquímica**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Water is heavily used in industry because both of its physical properties and relative abundance. However, this resource is becoming increasingly scarce in nature. Industrial activities produce significant wastewater volumes, which are often dumped into water bodies without any treatment, degrading the ecosystem and aggravating the water scarcity problem. Industries of all segments are aiming for best environmental practices, in order to adapt to current restrictions. Regarding the sustainable water use, such new measures include: improvements in water management; process changes to reduce inherent demand of water and reuse wastewater projects. Thus, this dissertation approaches the wastewater reuse in petrochemical plants, quite representative sector due to its substantial water consumption, with the purpose of applying the Water Source Diagram (WSD) in a case study of a plant located in Taiwan, exploring cases of maximum reuse and of regeneration with reuse. The WSD is a systematic methodology used to optimize water networks in industrial processes, being able to generate simultaneously the minimum consumption target and the mass transfer network. The application of WSD method in the case study enabled the generation of networks with significant water consumption reduction, in many cases obtaining a greater reduction than those reported in literature. The proposed networks could reduce water consumption up to 32,7%, total wastewater up to 84% and plant total spending up to 26,8%.

Keywords: Water reuse. Mass integration. Petrochemical.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Cenário Atual.....	1
1.2. Mobilização Mundial pelo Desenvolvimento Sustentável.....	2
1.3. Crise da Água.....	6
1.4. Situação Hídrica Brasileira	9
1.5. Reaproveitamento da Água.....	12
1.6. Objetivos e Contribuições da Dissertação.....	14
1.7. Descrição dos Capítulos	14
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Minimização do Consumo de Água em Indústrias	17
2.1.1. Melhorias no Gerenciamento da Água	20
2.1.2. Modificações no Processo.....	23
2.1.3. Reuso de Águas Residuais	23
2.2. Integração de Processos: Uma Ferramenta Sistemática para Otimização de Processos.....	25
2.2.1. Otimização Via Programação Matemática	29
2.2.2. Tecnologia Pinch	30
2.2.3. Diagrama de Fontes de Água.....	31
2.3. Histórico dos Estudos de Integração Mássica.....	32
CAPÍTULO 3 – MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA	41
3.1. Aspectos Introdutórios.....	41
3.2. Fundamentos	41
3.3. Procedimento para um Contaminante.....	43
3.4. Procedimento para Múltiplos Contaminantes.....	69
3.5. Dificuldades Inerentes à Aplicação do Diagrama de Fontes de Água	81
3.5.1. Representação do Balanço Hídrico.....	82
3.5.2. Especificação dos Limites de Concentração.....	85
CAPÍTULO 4 – A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	93
4.1. Apresentação	93
4.2. Histórico Mundial.....	93
4.3. Histórico Nacional	95

4.4. Cadeia Produtiva	99
4.5. Matérias-Primas	100
4.6. Características e Fatores de Competitividade.....	102
4.7. O Futuro da Indústria Petroquímica Brasileira	104
4.8. Questões Ambientais	108
4.9. Consumo de Água.....	111
4.10. Efluentes Gerados.....	114
4.10.1. Efluente Gerado nas Torres de Resfriamento.....	119
4.11. Estudos de Minimização de Efluentes na Indústria Petroquímica.....	128
4.11.1. Estudos Sistemáticos	128
4.11.2. Estudos Não Sistemáticos.....	132
CAPÍTULO 5 – ESTUDO DE CASO NUMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	149
5.1. Planta localizada em Taiwan.....	149
5.1.1. Opção de Máximo Reuso	154
5.1.2. Opção de Regeneração com Reuso	160
5.1.3. Opção de Máximo Reuso com Múltiplos Contaminantes.....	171
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	187
6.1. Resultados Ambientais.....	187
6.2. Resultados Econômicos.....	191
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	197
7.1. Conclusões.....	197
7.2. Sugestões para Futuros Trabalhos	198
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	199

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Esquema simplificado de uma rede de água com reuso.....	26
Figura 2.2:	Esquema simplificado de uma rede de água com regeneração e reuso.	27
Figura 2.3:	Esquema simplificado de uma rede de água com regeneração e reciclo.....	27
Figura 3.1:	Rede de água inicial do problema exemplo 1.	43
Figura 3.2:	Passo 1 – Representação inicial do DFA.	44
Figura 3.3:	Passo 2 – Identificação das operações no DFA.....	45
Figura 3.4:	Passo 3 – Representação das massas transferidas no DFA.	47
Figura 3.5:	Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.	49
Figura 3.6:	Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.	49
Figura 3.7:	Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.....	50
Figura 3.8:	Passo 4 – Quarta representação parcial das vazões no DFA.....	51
Figura 3.9:	Passo 4 – Quinta representação parcial das vazões no DFA.	51
Figura 3.10:	Passo 4 – Representação total das vazões no DFA.	53
Figura 3.11:	DFA final obtido.....	53
Figura 3.12:	Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.	54
Figura 3.13:	Passos 1 e 2 – Representação inicial do DFA e identificação das operações.....	55
Figura 3.14:	Passo 3 – Representação das massas transferidas no DFA.	56
Figura 3.15:	Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.	57
Figura 3.16:	Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.	58
Figura 3.17:	Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.....	58
Figura 3.18:	Passo 4 – Quarta representação parcial das vazões no DFA.....	59
Figura 3.19:	DFA final obtido.....	61

Figura 3.20: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.	62
Figura 3.21: Passos 1, 2 e 3 – Representação inicial do DFA, identificação das operações e cálculo da quantidade de massa transferida.....	63
Figura 3.22: Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.	64
Figura 3.23: Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.	65
Figura 3.24: Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.....	66
Figura 3.25: DFA final obtido.....	67
Figura 3.26: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.	68
Figura 3.27: Rede de água inicial do problema exemplo 2.	71
Figura 3.28: DFA final obtido.....	77
Figura 3.29: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.	81
Figura 3.30: Balanço global de água numa fábrica.	84
Figura 4.1: Cadeia de transformação dos principais produtos petroquímicos (GOMES et al., 2005).....	100
Figura 5.1: Rede de água inicial do estudo de caso.....	150
Figura 5.2: Representação esquemática de uma operação com perda de vazão.....	152
Figura 5.3: Representação esquemática de uma operação com ganho de vazão.....	152
Figura 5.4: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de máximo reuso.	155
Figura 5.5: DFA final do estudo de caso para a opção de máximo reuso.	156
Figura 5.6: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.....	158
Figura 5.7: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso, obtida pela Tecnologia Pinch.	159

Figura 5.8: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso.	162
Figura 5.9: DFA final do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso.	163
Figura 5.10: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.	164
Figura 5.11: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pela Tecnologia Pinch.....	165
Figura 5.12: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso – segunda resolução.	167
Figura 5.13: DFA final do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso – segunda resolução.	168
Figura 5.14: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água – segunda resolução.	169
Figura 5.15: Representação das massas transferidas do contaminante de referência no DFA.	176
Figura 5.16: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.	181
Figura 5.17: DFA final do estudo de caso para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.	182
Figura 5.18: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.....	184
Figura 5.19: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, obtida pela Tecnologia Pinch.	185
Figura 6.1: Reduções do consumo de fonte externa.....	188

Figura 6.2: Reduções da geração de efluentes.....	189
Figura 6.3: Reduções dos custos operacionais.....	194
Figura 6.4: Reduções dos custos de investimentos.	195
Figura 6.5: Reduções dos custos totais.	195

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1:	Dados limites para as correntes de água do problema exemplo 1.	43
Tabela 3.2:	Redução de consumo obtida para a opção de máximo reuso.	54
Tabela 3.3:	Redução de consumo obtida para a opção de regeneração com reuso.	61
Tabela 3.4:	Redução de consumo obtida para a opção de regeneração com reciclo.	68
Tabela 3.5:	Resultados comparativos do problema exemplo 1.	69
Tabela 3.6:	Dados limites para as correntes de água do problema exemplo 2 (WANG e SMITH, 1994).	71
Tabela 3.7:	Valores de concentração limite, tendo-se o contaminante A como referência.	73
Tabela 3.8:	Dados do problema ajustados.	76
Tabela 3.9:	Problema resultante – um contaminante.	77
Tabela 3.10:	Redução de consumo obtida para o problema exemplo 2 através da opção de máximo reuso.	80
Tabela 3.11:	Padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e de geração de vapor.	86
Tabela 4.1:	Perfis típicos de rendimento para diferentes matérias-primas.	101
Tabela 4.2:	Previsão da demanda de petroquímicos básicos no Brasil (kt/a).	106
Tabela 4.3:	Distribuição do consumo de água em atividades industriais.	112
Tabela 4.4:	Distribuição do consumo de água num complexo petroquímico.	113
Tabela 4.5:	Resultados qualitativos e quantitativos dos efluentes não contaminados da Copene.	117

Tabela 4.6: Resultados qualitativos e quantitativos dos efluentes orgânicos da Copene.....	118
Tabela 5.1: Dados de vazão e de concentração das correntes aquosas da planta consideradas no estudo.	150
Tabela 5.2: Substituição das concentrações das correntes aquosas da planta pelos seus valores limites.....	151
Tabela 5.3: Dados originais de vazão e de concentração das correntes aquosas rearranjadas da planta.....	153
Tabela 5.4: Dados limites de vazão e de concentração das correntes aquosas rearranjadas da planta.....	154
Tabela 5.5: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de máximo reuso.	160
Tabela 5.6: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de regeneração com reuso.....	170
Tabela 5.7: Dados limites de vazão e de concentração do estudo de caso, considerando-se múltiplos contaminantes.	174
Tabela 5.8: Valores de concentração limite do estudo de caso, tomando-se o contaminante B como referência.....	174
Tabela 5.9: Dados limites do estudo de caso ajustados.	180
Tabela 5.10: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.....	183
Tabela 6.1: Resultados comparativos do estudo de caso.....	188
Tabela 6.2: Dados para avaliação econômica (WANG e SMITH, 1994).....	192
Tabela 6.3: Dados adicionais (WANG e SMITH, 1994).	192
Tabela 6.4: Custos operacionais das redes propostas no estudo de caso.	193
Tabela 6.5: Custos de investimentos das redes propostas no estudo de caso.....	193
Tabela 6.6: Custos totais das redes propostas no estudo de caso.....	193

LISTA DE SIGLAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ADRI	Área de Disposição de Resíduos Industriais
BCB	Bacia do Complexo Básico
BHP	Barreira Hidráulica
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
CETREL	Central de Tratamento de Efluentes Líquidos
C_{in}	Concentração de Entrada
$C_{in,lim}$	Concentração Limite de Entrada
CNUMAD	Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento
CO	Compostos Orgânicos
COMPERJ	Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
COPENE	Companhia Petroquímica do Nordeste
COPEL	Companhia Petroquímica do Sul
C_{out}	Concentração de Saída
$C_{out,lim}$	Concentração Limite de Saída
C_{reg}	Concentração de Saída do Processo de Regeneração
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFA	Diagrama de Fontes de Água
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EECB	Estação Elevatória do Complexo Básico
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE ABC	Estação de Tratamento de Esgotos do ABC
f	Vazão
FCC	<i>Fluid Catalitic Cracker</i>
f_e	Fonte Externa
f_{in}	Vazão de Entrada
$f_{in,lim}$	Vazão Limite de Entrada

f_{lim}	Vazão Limite
f_{out}	Vazão de saída
$f_{out,lim}$	Vazão Limite de saída
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEN	<i>Mass Exchange Network</i>
MINEA	Minimização de Efluentes Aquosos
ND	Não Definido
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
ONG	Organização Não Governamental
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PIB	Produto Interno Bruto
PL	Programação Linear
PLIM	Programação Linear Inteira Mista
PNL	Programação Não Linear
PNLIM	Programação Não Linear Inteira Mista
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PQU	Petroquímica União
PVC	Policloreto de Vinila
RNEST	Refinaria do Nordeste Abreu e Lima
RTM	Rede de Transferência de Massa
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SAN	Estireno-acrilonitrila
SD	Sólidos Dissolvidos
SS	Sólidos Suspensos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNIB	Unidade de Insumos Básicos
YPFB	<i>Yacimientos Petrolíferos Fiscales de Bolívia</i>
WAP	<i>Water/Wastewater Allocation Problem</i>
WSD	<i>Water Source Diagram</i>
Δm	Massa de Contaminante Transferido

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Cenário Atual

Desde a Revolução Industrial, iniciada no século XVIII, a humanidade tem vivenciado profundas modificações, cada vez mais rápidas e intensas. A transformação da natureza para satisfação das necessidades humanas sem um planejamento sistêmico provoca profundas modificações nos sistemas naturais e grandes impactos ambientais. Os vários anos de descaso do Homem em relação ao meio ambiente acarretaram diversos danos, como a contaminação de solos e corpos hídricos, a deterioração de vegetações, a degradação progressiva da atmosfera terrestre e a escassez de recursos naturais.

Uma série de fatores, tais como o crescimento populacional, a expansão da economia, a intensificação dos processos de urbanização e de industrialização e as más práticas de gestão, está provocando um aumento descontrolado da demanda por recursos naturais, com destaque para a demanda da água, que se tornou um dos recursos mais escassos do planeta. A população mundial, hoje com 7 bilhões de pessoas, deverá chegar a 9 bilhões em 2050. Espera-se que, com este aumento, o consumo de recursos seja triplicado (RIO+20).

Inicialmente, acreditava-se que os recursos naturais eram infinitos e autorregeneráveis e que o crescimento industrial e econômico justificava todas as agressões ao meio-ambiente. Entretanto, a partir da década de 1960, a humanidade passou a perceber mais fortemente os danos provocados pela transformação indiscriminada da natureza e começou a questionar os padrões de desenvolvimento do sistema produtivo, se conscientizando da necessidade de se criar um novo modelo de interação entre a sociedade industrial e o meio ambiente. Foi constatada, assim, a necessidade de implementação de um gerenciamento ambiental concreto e eficaz, tanto em nível governamental quanto em nível organizacional.

Os novos padrões ambientais impostos ao sistema produtivo se tornaram elemento de pressão para as tecnologias mais poluentes. A situação exigia um repensar urgente das relações entre o uso dos recursos e da prosperidade econômica. Órgãos governamentais e os meios científico e industrial do mundo inteiro se mobilizaram no sentido de criar soluções para os problemas ambientais existentes sem afetar a economia.

No final do século XX, as instituições sociais começaram a absorver os novos valores ambientalistas e, desta forma, as ações de redução dos impactos ambientais se tornaram práticas institucionalizadas. Foram elaboradas leis que obrigam as indústrias a estudar e a controlar as diferentes interferências que cada uma das suas atividades poderá vir a causar sobre a região e sobre as populações residentes nas adjacências. O empresário passou a ser compelido a pagar por qualquer descarga tóxica. Desta forma, a poluição, mesmo estando dentro dos limites de emissão, passou a representar um custo para as indústrias.

Assim sendo, a histórica visão de que a poluição é um produto secundário inevitável do progresso industrial sofreu modificações e, atualmente, não é mais aceitável poluir sob o aspecto social, legal ou político. Em vez de gerar e descartar rejeitos, é necessário achar formas de produzir sem gerar poluição. Serão apresentados a seguir alguns eventos internacionais que serviram de palco para debates a respeito dos riscos da degradação ambiental, contribuindo para a obtenção de novos padrões de desenvolvimento.

1.2. Mobilização Mundial pelo Desenvolvimento Sustentável

No início da década de 70, após o início do processo de conscientização ambiental, um caloroso debate aconteceu entre a comunidade científica e política mundial, buscando consensos para as questões ambientais modernas. A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, primeira conferência da ONU voltada para as preocupações relativas ao meio ambiente, foi realizada entre os dias 5 e 16 de junho de 1972, em Estocolmo, na Suécia, tendo como finalidade estabelecer uma visão global e princípios comuns que servissem de orientação para as Nações na preservação do meio ambiente.

Apesar de se saber que algo precisava ser feito, os líderes e participantes não sabiam exatamente em que frente atuar. Na ocasião, foi elaborada a Declaração de Estocolmo, cujos 26 princípios chamaram a atenção do mundo para a gravidade da situação. As principais preocupações centravam-se na qualidade dos rios e dos reservatórios, na contaminação de aquíferos, no desmatamento de florestas e no impacto global climático. Como resultado, muitos países industrializados redefiniram suas prioridades de investimentos, dando mais ênfase à conservação e à preservação ambiental.

Na década de 80, foram aprovadas as primeiras leis de controle ambiental e também foram intensificadas as pressões sobre as indústrias privadas quanto ao controle de seus efluentes. Em 1987, foi publicado o Relatório Brundtland, que aborda o desenvolvimento social e econômico, apresentando constatações que haviam sido ignoradas até então: a pobreza extrema é uma das maiores causadoras de poluição e de desequilíbrios ambientais. Seguindo esta linha de raciocínio, surgiram os movimentos socioambientais, caracterizados por iniciativas e reivindicações tanto ambientalistas quanto sociais.

A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), realizada entre os dias 3 e 14 de junho de 1992, no Rio de Janeiro, reuniu mais de cem chefes de Estado para debater meios de conciliar o desenvolvimento socioeconômico com a proteção dos ecossistemas da Terra. Também conhecida como ECO-92, Rio-92 ou Cúpula da Terra, a conferência reafirmou a Declaração de Estocolmo e marcou o início da busca por uma conciliação entre práticas de preservação ambiental e desenvolvimento.

A ECO-92 consolidou o conceito de desenvolvimento sustentável e contribuiu para a mais ampla conscientização de que os danos ao meio ambiente eram majoritariamente de responsabilidade dos países desenvolvidos. Reconheceu-se, ao mesmo tempo, a necessidade dos países em desenvolvimento de receber apoio financeiro e tecnológico para avançarem na direção do desenvolvimento sustentável. A conferência rendeu a criação de vários documentos importantes e de acordos firmados entre os países, como a Agenda 21, a Carta da Terra e as Convenções da Mudança do Clima e da Diversidade Biológica.

A Agenda 21 é um amplo plano de ação elaborado para ser aplicado de forma global por organizações do Sistema das Nações Unidas, Governos e membros da sociedade civil para cada área onde a atividade humana causa impactos ao meio ambiente. Tratando-se da primeira proposta concreta apresentada, a Agenda 21 foi adotada por mais de 178 governos, objetivando-se repensar o crescimento econômico, avançar na igualdade social e assegurar a proteção ambiental.

Em agosto de 2002, foi realizada pela ONU a 2ª Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, em Joanesburgo, África do Sul. Também conhecida como Rio+10 ou Cúpula da Terra II, a Cúpula teve como maior objetivo discutir os avanços alcançados pela Agenda 21 e por outros acordos da ECO-92. Da 2ª Cúpula, surgiram dois documentos, a Declaração de Joanesburgo e o Plano de Implementação.

A Declaração de Joanesburgo reafirma os compromissos firmados entre os países que participaram da ECO-92. Já o Plano de Ações não atendeu às expectativas, pois não houve elaboração de metas concretas e precisas, com prazos e meios definidos. De fato, o objetivo principal da 2ª cúpula não foi elaborar novas propostas, mas pôr em prática o que tinha sido definido 10 anos antes, pois nada significativo havia sido alcançado em matéria de desenvolvimento sustentável.

Na década de 90, a sociedade presenciou grandes resistências por parte de alguns países à priorização das ações de desenvolvimento sustentável em detrimento das políticas neoliberais de maior produção, consumo e desperdício, que agravam ainda mais o meio ambiente e os problemas de miséria e de marginalização de grande parte da população mundial.

Os Estados Unidos, por exemplo, negaram-se a ratificar o Protocolo de Kyoto (ou Quioto), conforme a alegação do ex-presidente George W. Bush de que os compromissos acarretados por tal protocolo interfeririam negativamente na economia norte-americana. O protocolo de Kyoto é um acordo ambiental fechado durante a 3ª Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em Kyoto, Japão, em 1997. O Protocolo estabelece compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa, considerados, de acordo com a maioria das investigações científicas, como causa

do aquecimento global. Somente em 2009, o presidente dos Estados Unidos, Barack Obama, encaminhou o Protocolo de Kyoto para ser ratificado pelo Senado.

De 13 a 22 de junho de 2012, a cidade do Rio de Janeiro sediou a Rio+20, conferência da ONU que reuniu líderes do mundo todo, juntamente com milhares de participantes do setor privado, ONGs e outras organizações. A conferência teve como finalidade a formulação de uma série de medidas para reduzir a pobreza e, ao mesmo tempo, promover o trabalho decente, a energia limpa e o uso mais justo e sustentável dos recursos, sem comprometer as necessidades das gerações futuras.

Vinte anos após a ECO-92, a Rio+20 fez um balanço do que foi realizado nas últimas duas décadas e discutiu novas maneiras de recuperar os danos já sofridos pelo planeta. Simultaneamente a ela, ocorreu a Cúpula dos Povos, onde foram realizados debates, palestras e outras atividades relacionadas aos mesmos temas da Conferência da ONU, porém promovidos por grupos da sociedade civil, como ONGs e empresas.

Parte da sociedade civil integrou a Comissão Nacional, contando com cerca de quarenta membros de diversos setores sociais. Fizeram parte da Comissão representantes de órgãos estaduais e municipais do meio ambiente, da comunidade acadêmica, de setores empresariais, de organizações não-governamentais, de movimentos sociais, de povos indígenas, de povos e comunidades tradicionais, além de jovens e trabalhadores.

Os assuntos discutidos durante a conferência podem ser lidos no Rascunho Zero. Este documento reúne as sugestões, ideias e comentários de 643 propostas enviadas pelos países e por instituições participantes, e foi o principal texto discutido pelos líderes mundiais na conferência, obtendo-se como resultado final das discussões o documento “O Futuro que Queremos”.

O relatório “Povos Resilientes, Planeta Resiliente Um Futuro que Vale Escolher”, elaborado pelo Painel de Alto Nível do Secretário-Geral da ONU sobre Sustentabilidade Global em janeiro de 2012 e apresentado na Rio+20, foi oficialmente adotado por mais de 190 países. O documento apresenta 56 recomendações para colocar em prática um desenvolvimento sustentável integrado às políticas econômicas. Para o monitoramento do progresso, este relatório exige

um conjunto de indicadores de desenvolvimento sustentável que vão além da abordagem tradicional do Produto Interno Bruto (PIB).

O estudo “Rumo ao Desenvolvimento Sustentável: oportunidades de trabalho decente e inclusão social em uma economia verde”, elaborado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em maio de 2012 e também apresentado na Rio+20, demonstra que as economias verdes representam um novo mecanismo para gerar crescimento, empregos decentes, além de serem vitais para a eliminação da pobreza. Segundo este relatório, estima-se que a adoção de economias verdes provocará, até 2050, a redução de 30% da emissão de CO₂ e de 40% da demanda global por energia, graças a avanços substanciais em eficiência energética (RIO+20).

Desde a ECO-92, o tema do desenvolvimento sustentável ocupa lugar central na política externa brasileira. A proposta do país de sediar a Rio+20, colaborando com os rumos do desenvolvimento sustentável para os próximos vinte anos, se enquadra nesta prioridade.

A movimentação mundial rumo a uma economia verde está ocorrendo numa escala e numa velocidade nunca vistas antes. Em 2010, os investimentos em energia limpa apresentaram um recorde de 180 a 200 bilhões de dólares, contra os 162 bilhões investidos em 2009 (RIO+20).

1.3. Crise da Água

O planeta contém cerca de $1,39 \times 10^6$ m³ de água. Deste total, estima-se que menos de 1% corresponde à água própria para o consumo e de fácil acesso. O restante forma os oceanos e as geleiras, que podem representar uma solução caso a falta d'água se torne crônica no futuro. Não é por outra razão que a Organização das Nações Unidas qualifica a água como o “Petróleo do Século XXI” (XAVIER, 2009).

Aproximadamente dois terços da Terra estão cobertos por água, porém 97,5% deste total correspondem à água salgada. Desta forma, restam cerca de 2,5% sob a forma de água doce, sendo que deste percentual, 68,9% encontram-se congelados na Antártica, no Ártico e em geleiras, 29,9% são de águas subterrâneas, 0,9% estão na

umidade do solo, nos pântanos e nas geadas e apenas 0,3% estão em rios e lagos (BARROS, 2005).

A água é um recurso natural indispensável para a sobrevivência do homem e dos demais seres vivos do planeta e é vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas. Além disso, a água é um insumo imprescindível à produção e um recurso estratégico para o desenvolvimento econômico, movimentando a humanidade em todos os setores produtivos e níveis sociais.

Entretanto, este recurso vem sofrendo constante degradação ao longo do tempo. A princípio, achava-se que a água disponível no planeta seria suficiente para suprir todas as necessidades da humanidade e, desta forma, era consumida e descartada sem nenhum cuidado ou critério. Como resultado das ações impactantes do homem, a água está cada vez mais limitada, ao mesmo tempo em que são constantemente geradas quantidades exorbitantes de efluentes.

O aumento da população mundial, a poluição provocada pelas atividades humanas, o consumo excessivo e o alto grau de desperdício estão pondo em risco as pequenas reservas disponíveis de água doce, ameaçando toda vida existente na Terra. A escassez da água, de fato, é um dos fatores ambientais que têm suscitado grande preocupação dos planejadores.

De acordo com projeções recentes, cerca de metade da população mundial estará enfrentando verdadeiras restrições em seu abastecimento de água em 2025. Nas regiões áridas e semiáridas, a água se tornou um fator limitante para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola. A situação é particularmente crítica no Oriente Médio e no Norte da África, cujas regiões apresentam precipitação média entre 100 e 200 mm por ano. Diversos países do Oriente Médio dependem de poucos rios e de pequenos reservatórios de água subterrânea, geralmente localizados em regiões montanhosas de difícil acesso. Quase todas as fontes convencionais de água já foram exploradas na Arábia Saudita, nos Emirados Árabes, no Omã, no Qatar, no Kuwait, no Iêmen, na Jordânia, em Israel, nos territórios palestinos e na Líbia. Nos próximos anos, vários outros países também terão seus recursos hídricos plenamente explorados (LAZAROVA et al., 2001).

A crise da água também está afetando algumas regiões de clima temperado, como a Europa e a América do Norte, onde os períodos de seca estão cada vez mais frequentes e longos. Muitas regiões da França, da Itália, da Espanha e do Reino Unido têm sofrido secas sucessivas nos últimos anos. Como resultado disto, alguns cursos de água secaram e os níveis de lençóis freáticos atingiram um ponto crítico (LAZAROVA et al., 2001).

Áreas com recursos hídricos abundantes, mas insuficientes para atender a demandas elevadas, também estão experimentando conflitos de uso e sofrendo restrições de consumo que afetam o desenvolvimento econômico e a qualidade de vida. A bacia do Alto Tietê, por exemplo, não é capaz de suprir a demanda de um dos maiores complexos industriais do mundo, da Região Metropolitana de São Paulo e de municípios circunvizinhos, com população superior a 15 milhões de habitantes. A insuficiente oferta de água na região tem provocado a busca por recursos hídricos complementares de bacias vizinhas, tendo, como consequência, grandes aumentos de custo e evidentes problemas legais e político-institucionais associados. A carga poluidora produzida no Alto Tietê e transportada para as bacias a jusante do rio é outro agravante dos conflitos regionais (HESPANHOL, 2003).

Este panorama sugere que, se não forem disponibilizadas novas fontes de água adequadas a tempo, haverá um impasse para o desenvolvimento econômico. A crise dos recursos hídricos está obrigando a sociedade a buscar soluções para tentar acabar, ou ao menos, minimizar a degradação deste recurso natural. Muitos países terão que gerir seus recursos hídricos com muito mais eficiência do que o fazem atualmente e será imprescindível a criação de soluções alternativas adequadas às restrições existentes e que atendam às necessidades presentes e futuras.

O problema da escassez e da deterioração das águas provocou uma mudança de percepção tanto das autoridades quanto da população, exigindo uma mudança dos padrões e dos costumes da sociedade em relação à água, principalmente nas áreas mais densamente ocupadas. Em resposta à crescente demanda da água e geração de efluentes, várias estratégias têm sido realizadas e desenvolvidas ao longo dos anos, tais como: investimentos em tecnologias para tratamento de efluentes aquosos e para dessalinização da água do mar; desenvolvimento de tecnologias e

processos industriais que fazem uso mais eficiente da água; melhorias na gestão dos recursos hídricos e o reuso de águas residuais.

Este assunto está recebendo apoio crescente não apenas dos legisladores e da comunidade, mas também do segmento empresarial. Uma enorme gama de processos industriais faz uso de água. A quantidade média gasta depende do setor industrial e com o tipo de processo. Dentro deste contexto ambiental, o custo da água está se tornando um fator significativo na indústria química, principalmente na produção de commodities, onde o custo de produção é um fator decisivo de competição e de sobrevivência no mercado.

1.4. Situação Hídrica Brasileira

O Brasil é o país mais rico em água doce no mundo. Seu território detém cerca de 11% das reservas mundiais de água doce superficial (50% dos recursos superficiais da América do Sul) e de alguns dos maiores reservatórios subterrâneos de água líquida. Aproximadamente 70% do Aquífero Guarani, um dos maiores mananciais de água doce subterrânea do mundo, encontra-se dentro do território nacional, abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. O Aquífero Guarani abrange também territórios do Paraguai, do Uruguai e da Argentina. Com uma espessura média de 250 metros e porosidade efetiva de 15%, estima-se que as reservas permanentes do aquífero sejam da ordem de 45.000 km³ (TUCCI et al., 2000).

Localizado na maior bacia hidrográfica do mundo, o Brasil não protege adequadamente este imenso patrimônio. Problemas de contaminação e de exploração desordenada podem comprometer o uso da água num futuro próximo. O aquecimento global, responsável pelo aumento dos índices de evaporação de águas superficiais, compromete a absorção da água das chuvas pelo solo, prejudicando a alimentação dos vastos lençóis subterrâneos do país. Além disso, a crescente demanda da agricultura e a expansão das cidades também podem ser incluídas na enorme lista de fatores aceleradores da escassez de água.

Apesar da situação favorável do país, cerca de 60% da água superficial brasileira encontra-se na região Norte, região menos habitada do país, contrapondo-se aos

graves problemas de escassez no Nordeste e aos conflitos de uso nas regiões Sul e Sudeste. Portanto, embora seja considerado um país privilegiado em recursos hídricos, o Brasil não se encontra numa situação de total tranquilidade, pois se observa uma enorme desigualdade regional na distribuição de seus recursos (TUCCI et al., 2000; CARVALHO e SILVA, 2006).

As condições atuais de disponibilidade x demanda mostram que, na maior parcela do território brasileiro, não existe déficit de recursos hídricos. No entanto, observam-se condições críticas em períodos de estiagem no semiárido Nordestino e em algumas regiões onde o uso da água é intenso, como nas vizinhanças das cidades médias e, principalmente, das regiões metropolitanas (TUCCI et al., 2000).

No Brasil, o problema mais grave de seca concentra-se no semiárido nordestino, que sofre com condições hidrológicas desfavoráveis e com a apropriação desigual dos recursos hídricos. O semiárido é uma região com índices de precipitações muito baixos e irregulares, com médias que podem variar de 200 a 700 mm por ano, e com alta capacidade de evapotranspiração durante todo ano. Esta região abriga a parcela mais pobre da população brasileira, com graves problemas sociais e cuja sobrevivência e permanência no local dependem essencialmente da oferta de água e do desenvolvimento agrícola (TUCCI et al., 2000).

Existem algumas ações isoladas, mas não há um programa regional preventivo de minimização dos impactos da seca para a população da região (TUCCI et al., 2000). Uma alternativa em estudo há vários anos para solucionar o problema da seca em grande parte do sertão, e que já está sendo implementada, é a transposição do rio São Francisco, visando ao atendimento da demanda dos estados situados ao norte e a leste de sua bacia de drenagem (HESPANHOL, 2003).

Além da região semiárida nordestina, a maioria das metrópoles e das grandes cidades brasileiras, onde situa-se a maior parte da população, apresenta abastecimento crítico de água. A baixa disponibilidade hídrica nestas cidades pode ser explicada pelo(a): desperdício de água potável; excesso de cargas de poluição doméstica e industrial; gestão inadequada dos recursos hídricos e conseqüente degradação dos mananciais; enchentes urbanas (que contaminam os mananciais); ocupação desordenada das cidades; adensamento urbano; forte demanda de água e lento e escasso investimento em saneamento (TUCCI et al., 2000).

Dentre as metrópoles brasileiras, a região metropolitana de São Paulo é a que apresenta maiores dificuldades de abastecimento de água à população urbana e às atividades produtivas. Os problemas da bacia hidrográfica do Alto Tietê são resultantes das atividades econômicas e da urbanização da cidade de São Paulo. Após a década de 1950, o processo de degradação das águas do rio se intensificou de forma drástica, obrigando a região metropolitana a captar águas de bacias vizinhas de forma complementar. A transferência de recursos hídricos entre bacias evoluiu muitas vezes para conflitos regionais (FRACALANZA e CAMPOS, 2006).

Esses problemas ocorrem, entre outros fatores, porque os municípios não possuem capacidade institucional e econômica para administrar o problema e não recebem apoio dos Estados e da União para a obtenção de uma solução gerencial adequada. Cada um dos problemas citados é tratado de forma isolada, sem um planejamento preventivo ou mesmo corretivo (TUCCI et al., 2000).

Os corpos d'água superficiais brasileiros estão sendo degradados muito rapidamente com o despejo de efluentes domésticos e industriais. Segundo dados do IBGE, o país lança sem nenhum tratamento cerca de 85% dos esgotos que produz nos rios e lagoas. Os aquíferos também estão sob ameaça de deterioração devido ao uso generalizado de fossas e à implantação de aterros sanitários e de polos industriais. Porém, a contaminação dos aquíferos é um problema que ainda não recebeu grande destaque (CARVALHO e SILVA, 2006).

Existe ainda no Brasil o problema do acesso da população à água tratada. Na cidade de Manaus, por exemplo, apesar de estar localizada na Bacia Amazônica, grande parte das suas moradias não recebe água potável. Segundo dados do IBGE, cerca de 36% das moradias brasileiras não têm acesso à água de boa qualidade (CARVALHO e SILVA, 2006).

A água é um bem social indispensável à adequada qualidade de vida da população. O consumo de água de baixa qualidade traz consequências graves à saúde pública. No mundo, 10 milhões de pessoas morrem anualmente de doenças transmitidas por meio de águas poluídas. Segundo a ONU, a cada 25 minutos morre no Brasil uma criança vítima de diarreia (CARVALHO e SILVA, 2006).

A qualidade da água pode ser melhorada através de medidas básicas de educação e também através da implementação de uma legislação adequada. O saneamento básico é de fundamental importância para a preservação dos recursos hídricos, pois cada litro de esgoto inutiliza dez litros de água limpa. Além de salvar vidas humanas, estas medidas também proporcionariam economia dos recursos públicos destinados à saúde (CARVALHO e SILVA, 2006).

1.5. Reaproveitamento da Água

Segundo Castro et al. (2000), com a constatação dos graves problemas de poluição industrial no final da década de 1980, as instituições internacionais propuseram uma abordagem diferente para enfrentar o problema, estabelecendo como prioridade a redução de poluentes na fonte. Como resultado, alternativas de reuso e de conservação da água têm sido investigadas exaustivamente e, atualmente, são os quesitos de maior importância em termos de gestão de recursos hídricos. A prática de reutilização de águas residuais em todo o mundo tem mostrado que a água reciclada é um recurso alternativo bastante valioso.

Em quase todas as regiões áridas e semiáridas dos países mediterrâneos, onde as reservas de água doce estão num limite crítico, a água residual reciclada já é um recurso alternativo para fins agrícolas, industriais e urbanos não potáveis (LAZAROVA et al., 2001). O reuso para fins não potáveis também está se tornando um elemento chave nas políticas e diretrizes de gerenciamento hídrico em regiões de grande densidade demográfica dos Estados Unidos, do Japão e da Europa.

Em Israel e na Tunísia foram adotadas políticas nacionais de incentivo à reutilização de água em empresas. Na Espanha, mais de cem sistemas de reuso estão em operação, dedicados principalmente à irrigação agrícola. No Egito, espera-se multiplicar o volume de água reciclada em mais de dez vezes até o ano de 2025 (LAZAROVA et al., 2001).

No estado do Texas, nos Estados Unidos, foi implantado um Plano de Águas em 1969 para solucionar uma grave carência de recursos hídricos, colocando em vigor políticas de gestão adequada dos recursos hídricos e de reuso máximo dos efluentes municipais, industriais e agrícolas (FLEMING e HAROLD, 1969).

Dois tipos principais de reutilização de água, classificadas de acordo com sua finalidade, têm sido desenvolvidos e praticados em todo o mundo:

- Reutilização potável: para consumo humano e animal após elevados níveis de tratamento do efluente;
- Reutilização não potável: na agricultura (irrigação), em áreas urbanas (rega de plantas e jardins, chafarizes, limpeza de ruas e de calçadas, lavagem de carros, descarga de vasos sanitários e combate a incêndio) ou na indústria.

Na República da Namíbia, 25% de água reciclada é misturada com água de fonte natural para posterior consumo como água potável. Este é o único caso onde reutiliza-se água para este fim sem o emprego de tratamentos prévios, não havendo, entretanto, registros de danos à saúde humana (LAZAROVA et al., 2001).

Muitos países do norte da África e do Oriente Médio consideram esgotos e águas de baixa qualidade como parte integrante dos recursos hídricos nacionais, equacionando a sua utilização junto a seus sistemas de gestão, urbanos e rurais. Esgotos domésticos tratados têm sido amplamente utilizados em várias regiões do planeta como água de resfriamento em indústrias, apresentando a pequena desvantagem de possuírem temperatura ligeiramente superior às temperaturas de águas naturais. Conclui-se, portanto, que uma política criteriosa de reuso é capaz de transformar a problemática poluidora e agressiva dos esgotos em um recurso econômico e ambientalmente seguro (HESPANHOL, 2003).

No Brasil, há uma enorme diversidade de aplicações potenciais para a água reutilizada. Entretanto, é necessário que se promova o reuso de água no Brasil de forma institucionalizada, regulamentada e integrada aos planos de proteção e desenvolvimento de bacias hidrográficas, garantindo-se que a prática se desenvolva de acordo com princípios técnicos adequados, seja economicamente viável, socialmente aceita e segura em termos de preservação ambiental (HESPANHOL, 2003). Apesar do grande número de aplicações potenciais, a prática do reuso ainda está em fase inicial no Brasil devido à falta de incentivos políticos na esfera mais elevada dos tomadores de decisão.

1.6. Objetivos e Contribuições da Dissertação

Esta dissertação tem como objetivo a aplicação de uma metodologia sistemática utilizada para otimizar redes de água num estudo de caso de uma planta petroquímica, objetivando-se a minimização do consumo de água e da vazão de efluentes aquosos. O método utilizado foi o Diagrama de Fontes de Água (DFA), capaz de gerar simultaneamente a meta de mínimo consumo e a rede de transferência de massa. Além disso, o procedimento do DFA leva em conta casos com um contaminante e com múltiplos contaminantes, com proibições de reuso e com operações com perda e/ou ganho de vazão. O método é de fácil aplicação e tem uma interação direta com o engenheiro de processos.

As redes com mínimo consumo de água serão obtidas através da análise dos cenários de máximo reuso e de regeneração com reuso para um contaminante e de máximo reuso considerando-se múltiplos contaminantes. Os resultados gerados serão comparados com os resultados apresentados na literatura, obtidos através da Tecnologia Pinch. Por fim, será verificada a viabilidade econômica dos cenários propostos.

O método proposto contribui fortemente com o meio ambiente através da minimização do consumo de água e da geração de efluentes. Além dos benefícios ambientais, o método também apresenta vantagens econômicas, visto que promove a redução dos custos associados à captação de fontes externas de água e aos tratamentos de final de linha dos efluentes gerados. Obtém-se, portanto, a conciliação de aspectos conflitantes: competitividade empresarial e o atendimento às restrições ambientais. Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias limpas, como a aqui apresentada, mostra-se um componente fundamental no desenvolvimento sustentável.

1.7. Descrição dos Capítulos

No capítulo 1, é apresentado um panorama mundial dos problemas ambientais da atualidade e os principais encontros e convenções realizados até então com a finalidade de alcançar um desenvolvimento sustentável. Foi abordada com mais detalhes a problemática da degradação e da escassez de água doce no planeta,

sendo destacada também a situação hídrica brasileira dentro deste contexto. Finalizando o capítulo, é apresentada a importância do reaproveitamento de água como medida de minimização do consumo da mesma e da geração de efluentes na fonte.

No capítulo 2, são apresentadas as diferentes formas de se minimizar o consumo de água e a geração de efluentes, mostrando-se as vantagens dos métodos de minimização na fonte quando comparados às técnicas de tratamento de final de linha (*end of pipe*). Em seguida, é apresentada uma revisão a respeito do reuso de água, sendo levantadas as metodologias sistemáticas existentes para a síntese de redes otimizadas de água, ou seja, as técnicas de integração de processos, ou mais especificamente, de integração mássica. Também é abordado neste capítulo o histórico do estudo das metodologias de integração de processos.

O capítulo 3 descreve detalhadamente a metodologia do Diagrama de Fontes de Água (DFA), ilustrando o seu algoritmo em problemas exemplo com um contaminante e com múltiplos contaminantes. O procedimento para um contaminante é demonstrado para as três diferentes propostas de redução do consumo de água: máximo reuso; regeneração com reuso e regeneração com reciclo. Neste capítulo, também são mostradas as principais limitações à aplicação do método do DFA, onde são discutidas as dificuldades encontradas durante as etapas de representação do balanço hídrico da planta em estudo e de especificação dos limites de concentração na entrada e na saída de cada operação.

O capítulo 4 apresenta a indústria petroquímica sob diversos aspectos. É descrita a estrutura desta indústria, mostrando suas principais matérias-primas, seus produtos intermediários e finais e seus principais fatores de competitividade. O histórico da indústria petroquímica, tanto mundial quanto nacional, também é relatado, discutindo-se a importância da implantação e do desenvolvimento dos grandes polos petroquímicos brasileiros. A petroquímica ainda é abordada dentro do contexto ambiental, mais especificamente no que se refere ao consumo de água e à geração de efluentes, sendo discutidos alguns trabalhos e estudos de minimização do consumo de água nesta indústria.

O capítulo 5 contempla um estudo de caso real de uma planta petroquímica localizada em Taiwan, apresentado por Mann e Liu (1999). O método do Diagrama de Fontes de Água é aplicado em diversas propostas de minimização, considerando-se inicialmente um único componente e, posteriormente, múltiplos contaminantes.

No capítulo 6, os resultados obtidos através do DFA para o estudo de caso do capítulo 5 são discutidos e comparados com os de Mann e Liu, que fizeram uso da Tecnologia Pinch. É apresentada uma avaliação econômica para todas as redes geradas. O modelo econômico utilizado incorpora tanto os custos operacionais quanto os de capital e considera os custos relacionados à captação de água limpa, à regeneração de efluentes e ao tratamento de final de linha.

No capítulo 7, são expostas as conclusões mais pertinentes e apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de futuros trabalhos nesta área.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Minimização do Consumo de Água em Indústrias

A crise da água já é realidade do planeta inteiro. Sua crescente demanda combinada às legislações para descarte de efluentes cada vez mais restritivas têm motivado pesquisadores e empresários a procurar soluções inteligentes para minimizar o uso da água e, conseqüentemente, a geração de efluentes.

O setor industrial é responsável por grande parte do consumo da água doce mundial e é um dos principais causadores da contínua degradação deste recurso. Além disso, o seu uso em processos industriais é inevitavelmente relacionado à geração de efluentes contaminados. A água é intensamente utilizada em refinarias de petróleo, em plantas químicas e petroquímicas e em mais uma enorme diversidade de indústrias. Abaixo estão listadas, de uma maneira geral, as principais aplicações da água na indústria:

- Resfriamento de produtos intermediários e finais;
- Produção de vapor para geração de energia térmica;
- Reações (onde é consumida como matéria-prima);
- Absorção/extração de compostos polares;
- Lavagem de equipamentos e pisos;
- Acionamento de turbina a vapor para funcionamento de equipamentos rotativos (bombas, compressores e turbo geradores de energia elétrica);
- Selagem de equipamentos rotativos;
- Verificação de estanqueidade de tubulações e de equipamentos (teste hidrostático);
- Combate a incêndio;

- Consumo humano (banheiros, cozinhas, bebedouros, lava-olhos, etc.);
- Rega de áreas verdes.

A quantidade e a qualidade da água necessária ao desenvolvimento das diversas atividades consumidoras em uma indústria dependem de seu ramo de atividade e da sua capacidade de produção, ressaltando-se que numa mesma indústria podem ser utilizadas águas com diferentes níveis de qualidade.

Existem dois tipos básicos de efluentes aquosos: (1) os gerados nos processos, em operações de reação, de separação ou de partida e parada de equipamentos e (2) os originados de operações que fazem uso de água como utilidade, tais como lavagem, sistemas de aquecimento e de resfriamento, sistemas de combate a incêndio, etc.

Nas últimas duas décadas, grandes esforços têm sido direcionados para a redução do desperdício industrial de modo geral, sendo que o controle da poluição na fonte através da prevenção vem gradualmente recebendo mais atenção, em detrimento do controle da poluição a jusante, ou seja, através do emprego de tratamentos para remoção de contaminantes antes do despejo no meio ambiente, a maioria tratando-se de técnicas mais agressivas.

Seguindo este raciocínio, Gomes (2002) define duas formas de minimização de geração de efluentes:

- **Tratamento de Final de Linha (*End of Pipe*)** - Primeira forma utilizada para controlar a poluição dos recursos hídricos pelo setor industrial. Esta forma de minimização visa agrupar todos os efluentes industriais e realizar um tratamento final (através de incineração, digestão biológica, etc.) dessa corrente global de efluentes, descartando o efluente tratado no ambiente sem infringir as legislações vigentes. Algumas indústrias já realizam o tratamento descentralizado, ou segregado, onde os efluentes produzidos são separados de acordo com suas características e cada grupo é submetido a um tratamento distinto adaptado às suas especificidades. Esta filosofia é mais eficiente, pois através dela é possível tratar cada efluente de forma customizada;

- **Redução de Efluentes na Fonte** - Redução ou eliminação da produção de efluentes na fonte através da minimização do consumo de água. Estão disponíveis diversos tipos de tecnologias e de metodologias para minimizar o consumo de água e a consequente geração de efluentes aquosos. Dentre os principais meios de redução de efluentes na fonte, pode-se citar:
 - ✓ Melhorias no Gerenciamento da Água;
 - ✓ Modificações no Processo;
 - ✓ Reuso de Águas Residuais.

A adoção de um sistema de tratamento de final de linha de todo o efluente do processo global envolve custos mais elevados, que se justificam tanto pelos gastos de instalação e de operação das estações de tratamento de efluentes quanto pelas altas taxas da captação de água impostas pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

Além disso, a grande maioria dos tratamentos de final de linha não oferece uma real redução da poluição, promovendo, simplesmente, uma transferência do agente poluidor de um meio para outro. Uma vez criado o efluente, ele sempre existirá. Como exemplo, pode-se citar o lodo formado em processos de tratamento, onde o efluente atinge as condições necessárias para o descarte, porém o lodo também deverá ser descartado em um determinado momento.

A concepção de final de linha merece uma atualização à luz do desenvolvimento dos conceitos de Produção Limpa e de Ecologia Industrial, difundidos a partir da segunda metade dos anos 70. O desafio é reduzir o consumo de água, e a consequente geração de efluentes, sem afetar o processo e a rentabilidade do negócio.

É neste sentido que se destacam as práticas de redução de efluentes na fonte através de melhorias no gerenciamento da água, de mudanças no processo e do reuso e reciclo de efluentes. Como a eliminação completa da produção de rejeitos dificilmente será economicamente ou tecnicamente viável, os tratamentos de final de linha são frequentemente necessários, mesmo com o emprego de ferramentas de prevenção de geração de efluentes.

2.1.1. Melhorias no Gerenciamento da Água

O primeiro passo para realizar a minimização do consumo de água e do descarte de efluentes é através da adoção de um gerenciamento adequado dos recursos hídricos, com identificação e posterior correção de atitudes rotineiras de desperdício de água, que contribuem com a elevada demanda de água (FARIA, 2004). Nem mesmo as pequenas possibilidades de redução podem ser desprezadas, uma vez que o somatório de todas elas pode representar um volume significativo.

O gerenciamento adequado da água propõe o uso racional deste recurso e a adoção de boas práticas como:

- A fábrica deve providenciar junto às autoridades públicas competentes a licença ambiental para o lançamento de efluentes tratados no corpo de água receptor, bem como a outorga para captação e uso de água;
- Avaliação da disponibilidade de recursos hídricos do manancial de abastecimento;
- A redução da demanda de água, a minimização da geração de efluentes e o reúso de correntes devem ter preferência sobre a alternativa de tratamento dos efluentes para posterior descarte no ambiente, observando os aspectos técnicos, econômicos, ambientais e sociais;
- O tratamento individualizado dos efluentes deve ter preferência sobre a opção de mistura de diferentes efluentes para o tratamento conjunto;
- O efluente lançado no ambiente deve estar enquadrado nos limites para lançamento, determinados pelos dispositivos legais aplicáveis;
- Realização do balanço hídrico da planta, com levantamento dos pontos de consumo de água e, conseqüentemente, de emissão de efluentes;
- Monitoramento qualitativo e quantitativo dos corpos de abastecimento de água, de todas as correntes aquosas da planta e dos efluentes lançados no ambiente;

- Os métodos utilizados para medição de vazão, amostragens e análise de águas devem estar de acordo com os dispositivos legais. Na ausência destes, devem ser utilizadas as normas aplicáveis;
- A seleção dos parâmetros a serem monitorados deve ser função da qualidade requerida para a água consumida, dos tipos de produtos e processos da planta e das condições de lançamento estabelecidas pelos dispositivos legais;
- Estudo das oportunidades de redução da demanda de água e da segregação de efluentes;
- Conscientização dos colaboradores da fábrica quanto à importância da racionalização do uso da água, incentivando-os a contribuir com ideias que visam à minimização do consumo de água e da geração de efluentes;
- Estabelecimento de metas de uso de água e de controle do lançamento de efluentes;
- Monitoramento e controle do consumo de água em cada ponto;
- Avaliação dos desempenhos de consumo de água para verificar o atendimento das metas.

O levantamento dos pontos de emissão de efluentes é uma prática que irá auxiliar na identificação de descartes desnecessários, contribuindo com um gerenciamento adequado da água e também proporcionando o início de um estudo mais aprofundado, o estudo de análise de viabilidade de reuso de água, que será discutido no item 2.1.3.

As auditorias ambiental e hídrica são importantes ferramentas de gerenciamento dos recursos hídricos. A auditoria ambiental possibilita uma avaliação permanente e um acompanhamento imediato do processo produtivo de uma determinada indústria. Ela promove um melhor entendimento das questões ligadas ao processo industrial e ajudam a identificar áreas de riscos, problemas de infração ou desvios no cumprimento de normas, destacando acertos em cada etapa do processo ou falhas que venham a por em risco o meio ambiente.

A auditoria hídrica, por sua vez, auxilia o mapeamento das correntes aquosas do processo, propiciando uma visão macro das entradas e das saídas de água em cada ponto de consumo. A auditoria hídrica permite ainda a identificação de pontos de vazamento e de consumos excessivos de água, detectando problemas operacionais, falhas no funcionamento de equipamentos e mau estado das instalações.

É importante ressaltar que a maioria das ações de racionalização do uso da água na indústria depende do comprometimento dos profissionais envolvidos com o projeto, até mesmo da alta gerência, através de ações individuais conscientes para evitar o desperdício e da busca incessante por soluções alternativas, que vão desde modificações de práticas e de procedimentos operacionais até propostas de reuso de efluentes. Por este motivo que o programa deve ser divulgado para todos os funcionários da fábrica, adotando-se uma linguagem simples e de fácil entendimento de forma a garantir o alcance em todas as áreas (produção, manutenção, administrativa, etc.).

O estudo de oportunidades de redução do consumo de água permite gerar questionamentos de procedimentos operacionais bastante relevantes e propostas interessantes para correção de práticas rotineiras que provocam desperdício de água. Algumas recomendações frequentemente postas em prática após a adoção de um programa de melhoria de gerenciamento dos recursos hídricos estão descritas a seguir:

- Manutenção e reparo constantes das tubulações para evitar vazamentos;
- Limpeza a seco dos equipamentos após cada parada para remoção de reagentes e produtos residuais antes da operação de lavagem;
- Varrição do chão antes da lavagem;
- Verificação da calibragem dos instrumentos e da sintonia dos controladores;
- Adequação de equipamentos, de instrumentos e de outros componentes que fazem uso pouco eficiente da água, substituindo aqueles que estão obsoletos por outros de tecnologias mais avançadas.

2.1.2. Modificações no Processo

As modificações no processo para a redução de sua demanda inerente de água são medidas eficientes de minimização de efluentes na fonte, porém tratam-se frequentemente de soluções de grande custo e/ou de baixa viabilidade técnica, apresentando poucas vantagens quando comparadas às boas práticas de gerenciamento da água e às alternativas de reuso de efluentes, que possibilitam a redução do consumo de água sem grandes modificações na estrutura do processo. As modificações propostas podem incluir:

- Aumento do número de estágios em processos de extração que utilizam água;
- Melhoria do controle de purga (*blowdown*) nas caldeiras e nas torres de resfriamento;
- Aumento da taxa de retorno de vapor condensado proveniente dos sistemas de aquecimento;
- Melhoria da eficiência energética do processo para redução da demanda de vapor, podendo incluir práticas de integração energética;
- Substituição de sistemas de resfriamento a água por sistemas a ar (air coolers) ou por sistemas híbridos de resfriamento.

Quando não existe a possibilidade de fazer grandes modificações no processo para diminuir a demanda inerente de água, resta a opção de reuso de águas residuais.

2.1.3. Reuso de Águas Residuais

Os elevados custos da água industrial associados às demandas crescentes têm levado as indústrias a avaliar as possibilidades internas de reuso. Como consequência, o reaproveitamento de efluentes com qualidade adequada a determinadas aplicações dentro da própria indústria geradora ou até mesmo em outras indústrias locais se tornou um excelente atrativo para abastecimento industrial a custos razoáveis.

Após a realização de melhorias no gerenciamento dos recursos hídricos, etapa inicial da minimização do consumo de água, os pontos de emissão de efluentes levantados servirão como dados de entrada no estudo de análise de viabilidade de reuso de água dentro da planta. Neste estudo, deve-se quantificar e qualificar os descartes e identificar as operações que requerem água na planta e suas respectivas quantidades e qualidades requeridas. Através destes resultados, é possível propor reusos e/ou ciclos (FARIA, 2004).

Hespanhol (2003) recomenda concentrar a fase inicial do programa de reuso industrial em sistemas de resfriamento devido ao fato de não exigirem água com níveis elevados de qualidade e à grande demanda de água para este fim em indústrias. Segundo o autor, a água industrial utilizada em sistemas de resfriamento corresponde a 17% da demanda média de água não potável pelas indústrias. Além disso, os sistemas de refrigeração apresentam a enorme vantagem de requerem água com qualidade independente do tipo de indústria onde estão inseridos e de gerarem efluentes capazes de atender diversos usos menos restritivos, tais como lavagem de pisos e de equipamentos e como água de processo em indústrias mecânicas e metalúrgicas.

As unidades de tratamento de efluentes para reuso em sistemas de refrigeração são relativamente simples. A água tratada proveniente destas unidades não deve possibilitar o surgimento de ambientes corrosivos, a formação de incrustações e a proliferação de microrganismos (HESPANHOL, 2003).

Segundo o mesmo autor, indústrias situadas em fases mais avançadas de um programa de reuso podem reutilizar águas residuais em diversas operações, como de produção de vapor e de lavagem de gases de chaminés, e também em processos industriais específicos, como manufatura de papel, de têxteis, de produtos químicos e de petroquímicos. Estas modalidades de reuso envolvem sistemas de tratamento mais avançados, demandando investimentos elevados.

Os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, de operação e de manutenção associados serão estabelecidos: pelas características do efluente a ser reutilizado; pela finalidade da água reciclada e pelos padrões restritivos impostos pelos regulamentos existentes para lançamento do efluente tratado nos corpos d'água da região.

Um dos principais desafios técnicos para os sistemas de reutilização de água é o alcance de um elevado nível de confiabilidade operacional. A precisão dos sistemas de medição de vazão das correntes da planta é de extrema importância para um adequado e eficiente projeto de reuso. Assim como são imprescindíveis o perfeito estado das instalações das operações unitárias, dos equipamentos de armazenamento e das redes de distribuição.

Um projeto de reuso de água pode apresentar benefícios tanto monetários quanto não monetários. Dentre os benefícios não monetários, pode-se citar a redução dos impactos ambientais decorrentes da atividade industrial e a valorização da imagem pública da empresa empreendedora. Devido às dificuldades de mensuração dos benefícios não monetários, os projetos de reuso são baseados somente nos custos e benefícios financeiros, não sendo contabilizadas as vantagens não-monetários. Desta forma, estes projetos costumam ser subvalorizados.

2.2. Integração de Processos: Uma Ferramenta Sistemática para Otimização de Processos

O reuso de água trouxe uma nova abordagem para a gestão deste recurso, envolvendo ambas extremidades do processo: demanda/abastecimento de água limpa e geração de águas residuais. O conceito de “substituição de fontes” foi introduzido, abordagem que considera as águas de qualidade inferior, tais como efluentes, como fontes alternativas, propondo o seu uso em aplicações menos restritivas. Ao mesmo tempo, as águas de melhor qualidade são reservadas para os usos mais nobres. Em outras palavras, nenhuma água de boa qualidade deve ser utilizada para usos que toleram águas de qualidade inferior quando há disponibilidade de fontes menos nobres.

Dentro deste contexto, operações consumidoras de água de uma determinada planta podem receber efluentes provenientes de outras operações (reuso) ou até mesmo efluentes que foram gerados por ela própria (reciclo) para serem utilizados novamente como fontes de água. Este procedimento pode ser feito sob a condição da concentração de contaminantes do efluente atender às exigências da operação à qual ele está se encaminhando.

- Regeneração com reuso – O efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição do volume consumido de água primária, do volume de efluente gerado e da carga de contaminantes em função da regeneração.

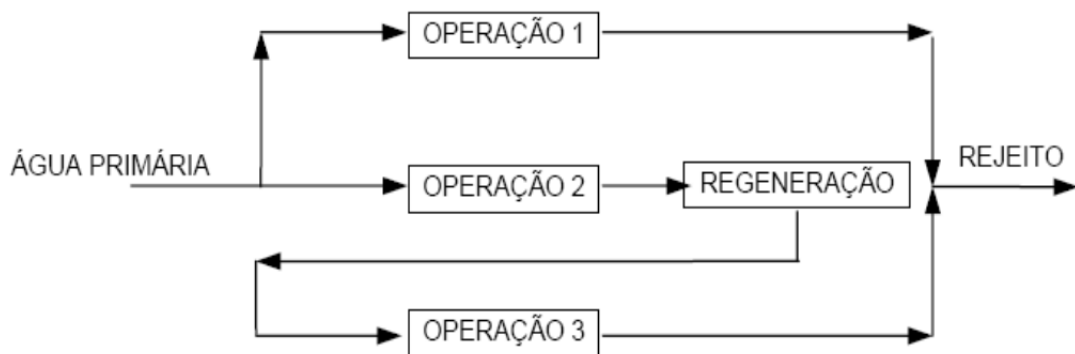


Figura 2.2: Esquema simplificado de uma rede de água com regeneração e reuso.

- Regeneração com reciclo – O efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Nesta opção de minimização, também ocorre uma diminuição do volume consumido de água primária, do volume de efluente gerado e da sua carga de contaminantes. Porém, diferentemente da regeneração com reuso, a regeneração com reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

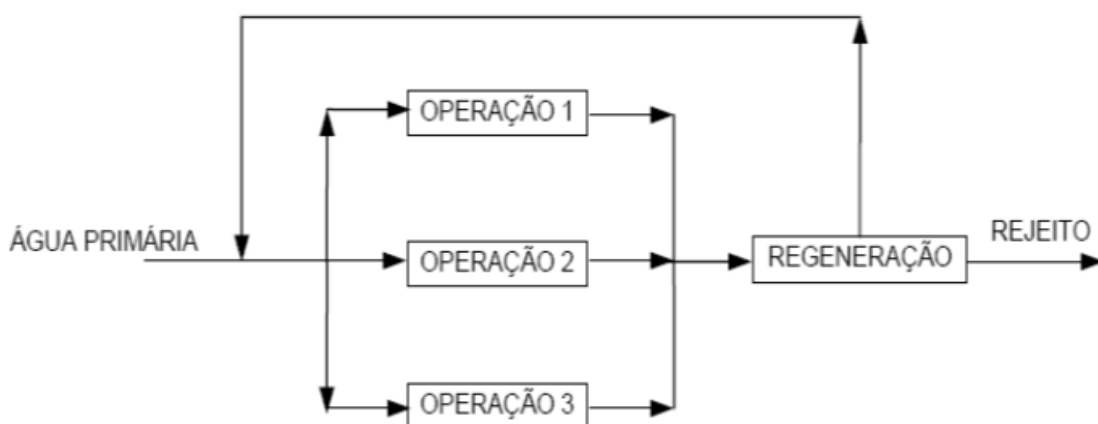


Figura 2.3: Esquema simplificado de uma rede de água com regeneração e reciclo.

Projetos de redução do consumo de água executados a partir de análises individuais de possíveis reusos e/ou ciclos de água dentro da planta serão, provavelmente, bem sucedidos. Entretanto, realizando-se uma análise global de todas as possibilidades existentes, pode-se alcançar o ponto ótimo do consumo de água.

O reaproveitamento de água em indústrias começou a ser empregado sem nenhum procedimento sistemático, o que não garante a máxima reutilização da água, pois nem todas as alternativas de reuso são identificadas. A integração de processos, em contrapartida, possibilitou o estudo sistemático do reuso de água, tornando-se uma das metodologias mais importantes para minimização de águas residuais. Os métodos de integração de processos oferecem ainda a vantagem de gerar redes mássicas otimizadas sem grandes modificações na estrutura do processo.

A integração de processos é um campo de grande crescimento da Engenharia de Processos, que tem como principais objetivos a integração dos consumos de materiais e de energia e a minimização de resíduos, de efluentes e de emissões gasosas em plantas industriais, sendo a ferramenta mais recomendada para a mitigação dos danos ambientais provocados pelas indústrias químicas.

A necessidade de resolução de problemas de alocação de água alavancou diversos estudos de integração mássica, parte da integração de processos dedicada ao estudo de otimização de redes mássicas em indústrias. Auxiliando a identificação de todas as possibilidades de reuso, a integração mássica trata o problema de “alocação de fontes” de forma global, onde se pretende obter uma rede de água ótima que interliga os elementos fornecedores aos receptores. Uma vez que esta metodologia promove, simultaneamente, a maximização do reuso de água e a minimização da geração de efluentes, ela é capaz de reduzir tanto os custos com tratamento de efluentes quanto os custos com insumos e/ou matérias-primas.

Segundo Bagajewicz (2000), os problemas de alocação de água geralmente são resolvidos por dois tipos de métodos: (1) métodos baseados em programação matemática e (2) métodos gráficos, heurísticos ou algorítmicos. Cada tipo de metodologia apresenta vantagens e desvantagens, conforme discutido mais adiante.

Gomes (2002) levanta mais um tipo de método existente e classifica em três grandes grupos os métodos sistemáticos para síntese de redes otimizadas. A autora

afirma que todos estes métodos vêm sendo utilizados com sucesso em aplicações de prevenção da poluição. Eles foram classificados da seguinte forma:

- (1) Programação Matemática – Abordagem de otimização numérica, que vai desde a simulação de processos com modelos matemáticos simples até sofisticados métodos de programação matemática. O propósito do procedimento é representado pela chamada função objetivo, cujo valor é maximizado ou minimizado, satisfazendo as restrições;
- (2) Métodos Gráficos, Heurísticos ou Algorítmicos – Nesta linha pode-se incluir a Tecnologia Pinch, também conhecida como Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, que é uma técnica de análise sistemática do comportamento de correntes de processos industriais baseada em fundamentos da termodinâmica;
- (3) Sistemas Especialistas – Métodos formuladores de regras, tendo como base experiências prévias e conhecimentos acumulados de ideias já provadas.

Desde o surgimento dos primeiros trabalhos publicados na área de otimização do consumo de água até os dias atuais, foram observadas muitas melhorias. Dentre as técnicas existentes de integração mássica, destacam-se a Tecnologia Pinch, as Otimizações Via Programação Matemática e o Diagrama de Fontes de Água (DFA), técnica desenvolvida mais recentemente.

2.2.1. Otimização Via Programação Matemática

Esta técnica propõe o uso de programação matemática para a síntese de redes mássicas ótimas. Ela requer o emprego de ferramentas computacionais avançadas para viabilizar o processamento de um grande volume de informações de maneira coerente e num tempo reduzido. Todas as possibilidades de reuso e reciclo, com e sem regeneração, são identificadas através de superestruturas capazes de fazer a interligação das possibilidades existentes. Todas as possibilidades identificadas são descritas por modelos matemáticos através de uma função objetivo, cujo valor é maximizado ou minimizado, dependendo do critério adotado, através de um

processo de otimização. O propósito da otimização poderá ser, entre outros, o custo total, a vazão de água consumida ou a vazão de efluente gerado.

A otimização deve satisfazer restrições de igualdade, representadas, por exemplo, por equações de balanço material e de energia, equações impostas para o processo e restrições termodinâmicas. As restrições de desigualdade também devem ser atendidas, podendo ser de natureza ambiental, técnica ou termodinâmica.

As técnicas de programação podem apresentar diversas naturezas de acordo com os modelos aplicados e com os tipos das variáveis envolvidas. A otimização pode ser feita com técnicas de programação linear ou não-linear e discreta (inteira), contínua ou mista.

Embora a otimização via programação matemática apresente muitas vantagens, é preciso ressaltar que para os casos de redes de água, a otimização costuma apresentar dificuldades numéricas devido à natureza não linear das restrições, tornando-se muitas vezes bastante complexa e difícil de ser resolvida (FARIA, 2004). Como consequência da complexidade dos problemas de programação matemática, a grande maioria dos métodos nesse conjunto tem sua aplicação restrita a problemas mais simples e com poucos contaminantes.

2.2.2. Tecnologia Pinch

A Tecnologia Pinch, também conhecida como Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, faz parte do grupo dos Procedimentos Algorítmicos. Diversos autores propuseram modificações na Tecnologia Pinch e obtiveram sucesso e, desta forma, surgiram muitos algoritmos análogos que utilizam conceitos da Tecnologia Pinch e algumas regras heurísticas.

A Tecnologia Pinch foi inicialmente desenvolvida para integração energética. Através do Pinch Energético, é possível analisar todas as possibilidades de troca térmica dentro de uma determinada planta e, como resultado, obter uma configuração ótima de trocadores de calor, aproveitando-se as cargas térmicas de correntes quentes que devem ser resfriadas para aquecer correntes frias que precisam sofrer aquecimento.

Sendo assim, esta tecnologia permite a obtenção do consumo mínimo de utilidades (vapor e água de resfriamento) e, conseqüentemente, promove uma grande economia dos custos operacionais da planta. Porém, a rede de troca térmica ótima não necessariamente corresponderá à configuração ótima em termos econômicos, pois a redução dos gastos operacionais é acompanhada pelo aumento dos custos de capital devido aos maiores investimentos com trocadores de calor. Portanto, esta análise não deve se limitar ao emprego do Pinch Energético.

Em meados da década de 90, propôs-se a aplicação da Tecnologia Pinch em problemas de integração mássica (Pinch mássico). A Tecnologia Pinch está baseada em fundamentos termodinâmicos e de transporte. Toda unidade consumidora de água é considerada uma fonte poluidora e o sistema é tratado como um problema de transferência de massa de correntes ricas em contaminantes para as correntes pobres.

Atualmente, a técnica do *Water Pinch* é largamente utilizada na indústria em projetos de minimização. Porém, ela apresenta algumas limitações quando aplicada em problemas com múltiplos contaminantes, pois para estes casos ela está baseada em um procedimento gráfico de difícil utilização.

2.2.3. Diagrama de Fontes de Água

O Método do Diagrama de Fontes de Água (DFA), apresentado por Gomes em 2002, é uma das técnicas de integração mássica mais recentes e se destaca das demais pela sua eficiência, simplicidade e grande facilidade de aplicação. Todos os cálculos podem ser feitos manualmente, permitindo a interação direta do usuário.

O método do DFA é uma ferramenta para a síntese de redes mássicas ótimas com um único contaminante ou com múltiplos contaminantes, que podem envolver reuso, regeneração com reuso e regeneração com reciclo. O método pode ser aplicado em problemas com restrição de vazão, com múltiplas fontes de água, com proibições de reuso e com perdas ou ganhos inerentes ao processo, sem haver a necessidade de modificar a metodologia de cálculo.

O algoritmo se baseia nos intervalos de concentrações de todas as correntes aquosas existentes no processo e na quantidade de massa transferida em cada operação e em cada intervalo, sendo capaz de especificar metas de consumo e de gerar a Rede de Transferência de Massa simultaneamente. O procedimento do DFA será apresentado de forma detalhada no capítulo 3.

2.3. Histórico dos Estudos de Integração Mássica

As alternativas de reuso de correntes aquosas se tornaram excelentes atrativos para abastecimento industrial e já vêm sendo utilizadas há várias décadas. Diversos procedimentos foram propostos para projetos de redes de água com reuso e reciclo, porém apenas a integração de processos foi capaz de abordar o tema de forma sistemática. Vários pesquisadores vêm desenvolvendo procedimentos, técnicas, algoritmos e programas computacionais para auxiliar na resolução de problemas deste tipo.

O estudo sistemático do reuso de água iniciou-se na década de 80 (GÓMEZ et al., 2001). Antes disso, o reuso era praticado através de métodos intuitivos, baseados na experiência operacional, sem uma verificação de todas as reais possibilidades de reuso da planta. Conforme discutido, a resolução sistemática destes problemas trata de modo global todas as operações consumidoras de água numa planta e propõe a alocação otimizada da água, de acordo com sua qualidade e com sua quantidade. Este problema ficou conhecido como WAP (*Water/Wastewater Allocation Problem*).

A integração de processos foi abordada de forma mais sólida pela primeira vez por Takama et al., em 1980. Os autores apresentaram um método de otimização via programação matemática partindo de uma superestrutura que reúne todas as configurações possíveis da rede de água. As opções alternativas para a estrutura original foram obtidas através de divisões e de misturas de correntes. O método foi ilustrado em problemas de alocação de água em refinarias de petróleo.

A modelagem do sistema originou um problema de natureza não linear, que foi simplificado para um modelo linear. Além disso, foram utilizadas funções penalidade para garantir que as restrições de desigualdade não fossem violadas. O ponto ótimo foi obtido através do algoritmo de otimização Complex.

Existe uma grande variedade de métodos classificados como do tipo (2), métodos gráficos, heurísticos ou algorítmicos. Um dos primeiros trabalhos publicados que apresentam métodos deste tipo foi escrito por El-Halwagi e Manousiouthakis em 1989. Os autores fizeram uma analogia às Redes de Transferência de Energia e introduziram o conceito de Redes de Transferência de Massa – RTM (ou MENs – *Mass Exchange Networks*).

No ano seguinte, El-Halwagi e Manousiouthakis (1990a) automatizaram o modelo apresentado anteriormente. Os autores otimizaram simultaneamente o custo de utilidades e de investimentos, considerando uma superestrutura onde todas as alternativas de transferência de massa foram analisadas. No primeiro estágio do procedimento, os autores formularam um problema de programação linear (PL) usando restrições termodinâmicas, cuja solução fornece o consumo mínimo de água e o ponto de estrangulamento (“pinch point”), identificando a região de menor força motriz para a transferência de massa. No segundo estágio, El-Halwagi e Manousiouthakis resolveram um problema de programação linear inteira mista (PLIM) para otimizar o número de trocadores de calor da rede.

Os autores estenderam o modelo para abordar o problema de síntese de RTM com múltiplos contaminantes e incluíram também processos de regeneração. El-Halwagi e Manousiouthakis também sintetizaram redes de transferência de massa e redes de trocadores de calor simultaneamente. Entretanto, os exemplos demonstrados são simples, não havendo garantias de que a metodologia funcione em problemas maiores.

No mesmo ano, os autores (1990b) modificaram o primeiro estágio do procedimento proposto, aplicando programação não linear inteira mista (PNLIM) com o objetivo de localizar o ponto de pinch e obter as vazões ótimas das correntes envolvidas no processo. El-Halwagi e Manousiouthakis ressaltaram a importância de uma adequada elaboração da superestrutura, de forma a evitar a incorporação de configurações que resultariam na obtenção de soluções que não a ótima. Além disso, os autores também afirmaram que a resolução de casos mais complexos pode ser inviabilizada devido às proporções tomadas pelo problema combinatório e pelo número de equações a serem resolvidas simultaneamente.

Wang e Smith (1994) propuseram um procedimento gráfico baseado na Tecnologia Pinch para a síntese de redes ótimas de água. O método desenvolvido considera um único contaminante, porém ele pode ser utilizado em problemas com múltiplos contaminantes, onde cada contaminante é tratado individualmente e, posteriormente, as sub-redes ótimas geradas para cada contaminante são combinadas, resultando no projeto final do sistema de tratamento distribuído. Entretanto, o método apresenta difícil aplicação em sistemas com grande número de operações e de contaminantes. Também foram analisados casos com regeneração de efluentes. Nestes casos, a metodologia apresenta problemas na especificação da meta mínima de consumo de água devido à mudança da posição do ponto de pinch após a introdução do processo de regeneração.

Os autores também mostraram que os sistemas de tratamento distribuídos são mais eficientes que os sistemas centralizados, já que de forma descentralizada os efluentes são tratados diferenciadamente, de acordo com o tipo e com o grau de contaminantes de cada um deles.

Doyle e Smith (1997), baseando-se em conceitos introduzidos por Wang e Smith (1994) e considerando múltiplos contaminantes, desenvolveram um método via programação matemática para especificação da meta de consumo de água com máximo reuso. As correntes otimizadas foram definidas em função dos limites máximos permitidos de concentração de entrada e de saída dos contaminantes.

A introdução da variável tempo é o maior desafio imposto pelos processos em batelada aos problemas de otimização de água. O estudo de problemas deste tipo só foi iniciado em 1997 por Almató et al. Os autores desenvolveram um método misto que combina tanto procedimentos heurísticos quanto otimização via programação matemática e propuseram o emprego de tanques de estocagem para facilitar o reuso. O conceito de tanques de espera propõe que os efluentes passem obrigatoriamente pelos tanques antes de serem reutilizados.

Kuo e Smith (1998) aperfeiçoaram o método de Wang e Smith, considerando-se, adicionalmente, as interações com o sistema de tratamento de efluentes. Além disso, os autores também questionaram a aplicação do método de Wang e Smith em sistemas multicomponentes, discordando da aplicação do método para um contaminante de forma sequencial para cada contaminante existente.

Hallale e Fraser (1998) desenvolveram um método de síntese de redes mássicas através da otimização do custo de investimento, mostrando que o custo mínimo deve ser obtido através da combinação de reduções do consumo de utilidades com reduções do número de trocadores de calor.

Alva-Argáez et al. (1998) propuseram uma metodologia de resolução de problemas de alocação de fontes que utiliza resultados preliminares obtidos pela Tecnologia Pinch como condições iniciais para a etapa seguinte, onde realiza-se uma otimização via programação matemática. Os dados iniciais fornecidos para a segunda etapa, estando mais próximos do ponto ótimo, aceleram o processo iterativo da otimização matemática. A modelagem do sistema originou equações não lineares que, após linearização, resultaram num problema de programação linear inteira mista (PLIM). Foram incluídas funções penalidade para evitar a violação das restrições. O procedimento de otimização proposto possui aplicação em problemas de reuso, de reciclo e de reuso/reciclo com regeneração.

Existem certas interações e interseções significativas entre os vários tipos de métodos de integração de processos e a tendência atual é de utilização simultânea de mais de um tipo. Segundo Faria (2004), acredita-se que a junção de métodos com diferentes enfoques para a resolução de problemas de otimização do uso de água pode se tornar uma excelente opção devido à sinergia produzida através do aproveitamento das principais vantagens disponíveis em cada um deles.

Castro et al. (1999) propuseram um método fundamentado na Tecnologia Pinch. Baseado em faixas de concentração, este método fornece simultaneamente o consumo mínimo de água e a rede mássica otimizada. O procedimento apresenta a desvantagem de não poder ser aplicado em sistemas com múltiplos contaminantes, com múltiplas fontes de água e/ou com perdas inerentes ao processo.

Bagajewicz et al. reuniram em seu artigo publicado em 2000 todas as metodologias desenvolvidas até então para a síntese de redes otimizadas de água (*Problemas de Alocação de Água, ou WAP – Water/Wastewater Allocation Problem*). Salveski e Bagajewicz (2000a) discutiram acerca das condições necessárias para a otimização de problemas WAP e ilustraram a veracidade destas premissas em outro trabalho publicado no mesmo ano (2000b).

Os autores afirmaram que os estudos de minimização do consumo de água devem contemplar a combinação de procedimentos algorítmicos com métodos via programação matemática. Os métodos algorítmicos contribuem na formulação de melhores modelos para a programação matemática através do fornecimento de bons pontos iniciais e regras heurísticas e da indicação de condições de otimização. Segundo os autores, o método gráfico utilizado permite ao engenheiro incorporar muitos fatores que a programação matemática não considera.

Salveski e Bagajewicz (2001) desenvolveram um método para otimização do consumo de água baseado nas condições necessárias e suficientes para a otimização e o aplicaram em uma refinaria. A metodologia pode ser aplicada em problemas de qualquer tamanho, porém de apenas um contaminante.

Seguindo a mesma linha de raciocínio de Castro et al. (1999) para a otimização de redes mássicas, Gómez et al. (2001) apresentaram um algoritmo para processos com apenas um contaminante que propõe a alocação da água de acordo com as faixas de concentração. Neste algoritmo, o consumo mínimo de água externa deve ser determinado previamente. Os autores também discutem diversas estratégias de alocação de água, mostrando que o problema tem várias soluções alternativas.

Gomes et al. (2002), baseando-se nos trabalhos de Castro et al. (1999) e de Wang e Smith (1994), propuseram o Diagrama de Fontes de Água - DFA (*Water Source Diagram - WSD*), procedimento algorítmico heurístico que fornece simultaneamente o consumo mínimo de água externa e a rede ótima correspondente. Nesta abordagem, as operações consumidoras de água são descritas pelas suas respectivas concentrações de entrada e de saída dos contaminantes e também pelas suas quantidades mássicas de contaminantes transferidos.

O algoritmo do DFA também é baseado em faixas de concentração e pode ser usado em problemas com vários contaminantes, com múltiplas fontes externas de água, com perdas ou ganhos inerentes ao processo, em plantas cujas operações possuem restrições de vazão e em problemas com regeneração do efluente antes de seu reuso e/ou reciclo.

Delgado (2003) estendeu a metodologia apresentada por Gomes (2002) para casos de regeneração diferenciada em sistemas com múltiplos contaminantes, de forma a

se obter concentrações diferentes de cada contaminante na saída do processo de regeneração. A autora utilizou dados industriais reais e aplicou algumas restrições, tais como: operações com perda ou ganho de vazão, operações com vazão fixa e múltiplas fontes externas de água.

O artigo de Salvetski e Bagajewicz (2003) apresentou algumas condições necessárias para otimização de redes de água com vários contaminantes. Os autores introduziram o conceito de componente-chave para a resolução de problemas deste tipo.

Koppol et al. (2003) analisam a possibilidade de descarga zero de efluentes em indústrias químicas. Os autores aplicaram programação matemática linear para minimizar a geração de efluentes em quatro tipos de indústrias (uma planta de tricresil fosfato, uma planta de cloreto de etila, uma fábrica de papel não branqueado e uma refinaria) e verificaram a viabilidade econômica do projeto. Os autores exploraram diversas configurações de reuso, de tratamentos de final de linha e de regeneração, tendo como finalidade encontrar a configuração ótima economicamente.

Stelling (2004) incorporou a variável temperatura ao procedimento do DFA, considerando, além da transferência de contaminantes, o processo de troca térmica entre as correntes. Desta forma, o autor propôs um método de síntese combinada de redes de equipamentos de transferência de massa e de trocadores de calor, tendo como alvo o menor custo operacional global do sistema.

Majozi (2005) usou programação não linear inteira mista, empregando uma superestrutura como base da formulação, para otimizar o consumo de água em plantas multipropósito, com ou sem tanques de estocagem. Entretanto, o estudo dificilmente poderá representar fielmente um problema real, pois foi considerada a presença de apenas um contaminante na construção da Rede de Transferência de Massa.

Gomes et al. (2007) afirmaram que, assim como o método gráfico proposto por Wang e Smith (1994), o algoritmo do Diagrama de Fontes de Água permite considerar todos os tipos de variações no processo, porém de uma maneira mais simples. Para ilustrar tal afirmação, os autores aplicaram o método do DFA num

problema WAP com um contaminante, considerando diversas situações, tais como: máximo reuso; múltiplas fontes externas de água; perdas de vazão; proibições de reuso; regeneração com reuso e regeneração com reciclo.

Santos (2007) desenvolveu um programa computacional em linguagem VBA (Excel) chamado MINEA (Minimização de Efluentes Aquosos) capaz de automatizar o procedimento do DFA. O software pode ser utilizado em casos com um ou com vários contaminantes e também em problemas onde há restrições como perdas de vazão e proibições de reuso.

Immich et al. (2007) demonstraram a eficiência do DFA em processos batelada. Os autores aplicaram o método num estudo de caso de uma planta de defensivos agrícolas, utilizando quatro cenários de restrições. Foi mostrada a dificuldade de se aplicar a técnica em problemas onde é necessário considerar restrições que envolvem as concentrações das correntes e os tempos de intervalo entre cada operação. A minimização da geração de efluentes foi obtida através da exploração das oportunidades de reuso e de reciclo de efluentes reutilizáveis estocados.

Marques (2008) aplicou o método do DFA em diversos estudos de caso de diferentes setores industriais. Os estudos de caso incluíram problemas da indústria de papel e celulose, de alimentos (suco cítrico), têxtil e petroquímica. Foram analisadas as opções de máximo reuso, de regeneração com reuso e de regeneração com reciclo. Em todos os segmentos industriais citados foram obtidos resultados significativos de redução do consumo de água e avaliações econômicas bastante atrativas.

Melo et al. (2008) apresentaram um estudo de redução do consumo de água numa indústria têxtil, propondo o reuso de águas residuais nos lavadores contínuos da planta. Os autores desenvolveram um algoritmo baseado na ferramenta do DFA e o aplicaram com o auxílio do software Matlab. O algoritmo tem como parâmetros a vazão, a valor de DQO de cada corrente e os critérios restritivos dos processos nos quais elas estão envolvidas. Marques e Pessoa (2009) também empregaram o DFA no segmento da indústria têxtil. A minimização do consumo de água foi alcançada através do software MINEA, mencionado anteriormente, desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa.

A metodologia do DFA foi aplicada por Souza et al. (2009) na otimização da rede de água de uma refinaria, considerando casos de máximo reuso com regeneração. O método foi testado num caso com regeneração centralizada dos efluentes globais e num caso de regeneração diferenciada dos efluentes.

Segundo Foo (2009), todos os tipos de métodos sistemáticos para resolução de problemas de alocação de massa apresentam vantagens e desvantagens. Procedimentos que utilizam programação matemática fornecem soluções rigorosas para problemas com múltiplos contaminantes. Porém, algumas funções objetivo apresentam mais de um ponto ótimo (pontos ótimos locais), o que exige uma avaliação prévia do sistema para que seja feita uma escolha adequada das condições iniciais, garantindo assim que o ponto ótimo global seja encontrado.

Foo (2009) também afirma que otimizações que têm como objetivo a minimização do custo da planta, por exemplo, são mais fáceis de serem resolvidas através de programação matemática. Os métodos algorítmicos, por sua vez, são mais eficientes em problemas cujo foco está na redução do consumo de água. O autor ainda acrescenta que os métodos algorítmicos fornecem, na maior parte dos casos, procedimentos simples e fáceis de serem compreendidos pelos engenheiros de processo. Entretanto, estes tipos de métodos apresentam grandes limitações quando aplicados em problemas multicomponentes.

Faria e Bagajewicz (2010) discutiram a respeito das formas como estes problemas foram abordados até 2010 e as questões que eles acreditavam que não foram devidamente aprofundadas. Os autores destacaram a importância de se considerar unidades de pré-tratamento em problemas WAP e concluem que um sistema de água completo é normalmente composto por três subsistemas: pré-tratamento de água, consumo de água e tratamento de águas residuais.

É notável a grande intensidade com a qual as atividades científicas dentro do contexto de integração mássica vêm ocorrendo. Desde as primeiras publicações, centenas de trabalhos foram desenvolvidos nesta desafiadora área. Além dos mencionados anteriormente, estudos como os de Wilson e Manousiouthakis (1998), Yang et al. (2000), Ullmer et al. (2003), Teles et al. (2008), Boix et al. (2012) e de Wang et al. (2012) devem ser destacados dentre os trabalhos dedicados ao estudo

de otimização de redes mássicas via programação matemática. Quanto aos estudos de síntese de redes utilizando Tecnologia Pinch e outros métodos algorítmicos, podem ser ressaltados os trabalhos de Olesen e Polley (1997), Fraser e Hallale (2000), Ebrahim e Al-Kawari (2000), Alva-Argáez (2007), Patiño et al. (2012) e Pombo et al. (2013).

O Diagrama de Fontes de Água é uma técnica mais recente, porém bastante promissora devido à sua praticidade e eficiência. A metodologia poupa um grande esforço computacional quando comparada a outros métodos encontrados na literatura específica. Trabalhos como os de Moreira (2009), Campos et al. (2009), Carvalho et al (2009), Kumaraprasad e Muthukumar (2009), de Souza et al. (2010) e de Mirre et al. (2011) têm contribuído muito para o desenvolvimento e para a difusão deste método.

CAPÍTULO 3

MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA

3.1. Aspectos Introdutórios

O método do Diagrama de Fontes de Água (DFA) tem se destacado bastante dentre as diversas metodologias propostas para integração de processos. O método se trata de um procedimento algorítmico heurístico que procura determinar a melhor combinação possível entre as correntes de efluentes aquosos de um determinado processo com o objetivo de minimizar o consumo de fonte externa de água e a vazão de efluentes finais.

O Diagrama de Fontes de Água, apresentado por Gomes (2002) e baseado nos trabalhos de Castro et al. (1999) e de Wang e Smith (1994), visa auxiliar engenheiros de processo a desenvolver de forma mais prática e eficiente os projetos para minimização de água e efluentes aquosos. O algoritmo efetua simultaneamente a especificação de metas de consumo e a síntese da rede otimizada e pode ser aplicado na solução de problemas com um contaminante ou com múltiplos contaminantes, para os casos de reuso, de regeneração com reuso e de regeneração com reciclo. O método permite ainda a resolução de problemas com restrições de vazão e com perdas ou ganhos inerentes ao processo.

A vantagem do método do DFA está na realização de cálculos simples e na geração simultânea de fluxogramas alternativos sem modificações substanciais no processo, facilitando a sistematização da prática de reuso.

3.2. Fundamentos

No método do DFA, as correntes são definidas em função das concentrações máximas de contaminantes permitidas na entrada e na saída de cada operação. Desta forma, todas as operações que utilizam água podem ser incluídas no estudo, desde que se disponha das informações necessárias.

Os equipamentos onde são realizadas as operações consumidoras de água são vistos como equipamentos de transferência de massa. Nestas operações, a água utilizada é considerada um agente extrator, responsável pela redução da carga de contaminantes das correntes de processo. Cada corrente do agente extrator, ou de água, tem uma vazão f , com uma concentração inicial do contaminante C_{in} e uma concentração final C_{out} . A taxa de massa de contaminante a ser transferida entre as correntes (Δm) pode ser determinada através do balanço de massa em relação ao contaminante, conforme a Equação 3.1.

$$\Delta m(\text{kg} / \text{h}) = \frac{f(t / \text{h}) \cdot (C_{out}(\text{ppm}) - C_{in}(\text{ppm}))}{1000} \quad (3.1)$$

Ao analisar a Equação 3.1, pode-se notar que a maximização da concentração do contaminante no efluente (C_{out}) permite a minimização da vazão de água necessária para a mesma quantidade de massa transferida. Da mesma forma, quanto mais livre de contaminantes estiver a água empregada na operação (C_{in}), menor será a vazão necessária da mesma. Desta forma, estas modificações permitem também a minimização da geração de efluentes.

A possibilidade de reutilização de efluentes é determinada pela máxima concentração de contaminantes ($C_{in,lim}$) nas entradas das diversas operações. Considerando somente o reuso, quando ele for máximo, o consumo de água primária será mínimo. A concentração máxima de saída ($C_{out,lim}$) também deverá ser especificada, considerando-se os seguintes fatores: solubilidade máxima do contaminante; limite de corrosão; limite de deposição; mínima força motriz de transferência de massa no equipamento e máxima concentração de entrada para os processos de tratamento.

Para minimizar a vazão de água global, deve haver uma análise envolvendo todas as operações consumidoras. O procedimento proposto é apresentado no item a seguir de forma sequencial.

3.3. Procedimento para um Contaminante

O procedimento do DFA é bastante simples e consiste, basicamente, nas etapas descritas para o problema exemplo abaixo, analisado para os casos de máximo reuso, de regeneração com reuso e de regeneração com reciclo. Na Tabela 3.1 são apresentadas as concentrações máximas na entrada ($C_{in,lim}$) e na saída ($C_{out,lim}$) de cada operação e suas respectivas vazões limites (f_{lim}) de água consumida. Também estão representadas na tabela as cargas de contaminantes transferidos em cada operação (Δm).

Problema Exemplo 1

Tabela 3.1: Dados limites para as correntes de água do problema exemplo 1.

Operação	f_{lim} (t/h)	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (kg/h)
1	40	0	150	6
2	20	100	800	14
3	80	700	1000	24

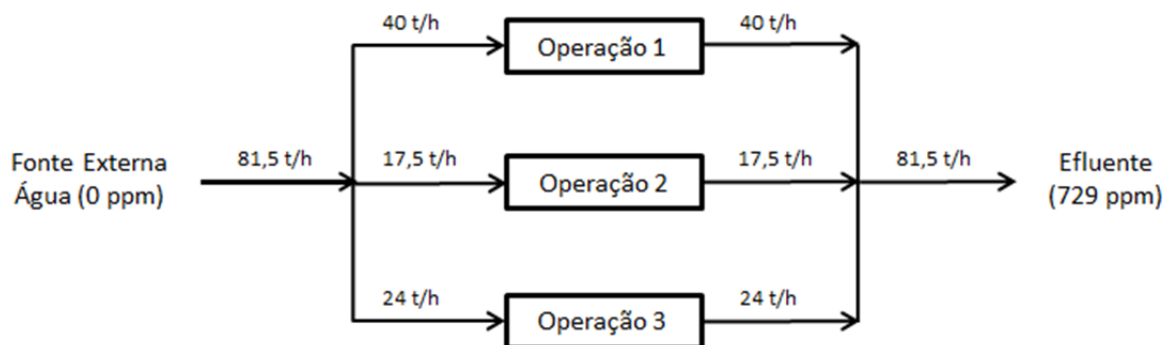


Figura 3.1: Rede de água inicial do problema exemplo 1.

Outros dados

- Número de contaminantes: 1
- Concentração da fonte externa: 0 ppm
- Consumo de fonte externa na rede original: 81,5 t/h

Resolução

1) Opção de Máximo Reuso

Passo 1: Representação inicial do DFA com os intervalos de concentração

As concentrações de entrada e de saída das correntes aquosas em cada operação definem um intervalo de concentração. O problema é dividido por estes intervalos. O diagrama inicial deve possuir as concentrações limites de entrada e de saída de todas as operações e deve apresentar também a concentração da fonte externa disponível na planta (f_e). No problema exemplo, existe somente uma fonte externa, com concentração igual a zero. Portanto, $C = \{0, 100, 150, 700, 800, 1000\}$. Cada operação disponibilizará efluentes que serão definidos como fontes internas.

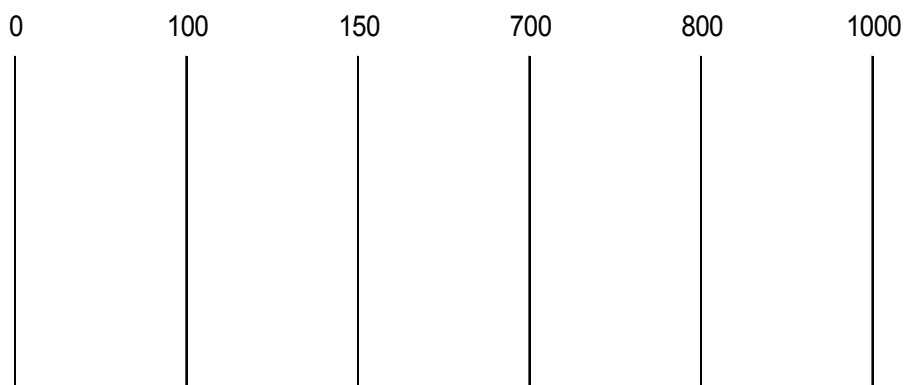


Figura 3.2: Passo 1 – Representação inicial do DFA.

Passo 2: Identificação das operações no DFA

As operações de transferência de massa são representadas por setas que se originam na concentração limite de entrada da operação e terminam na concentração limite de saída. Conforme mostrado na Figura 3.3, cada seta possui uma caixinha com a identificação da operação. Para facilitar o uso do DFA, as operações devem estar dispostas no diagrama na ordem mais conveniente possível, em geral devem ser inseridas em ordem crescente de concentração limite de entrada ou de saída.

Após a definição dos intervalos de concentração e da inclusão das operações, o diagrama de fontes de água estará pronto para ser utilizado como ferramenta de alocação de fontes de água.

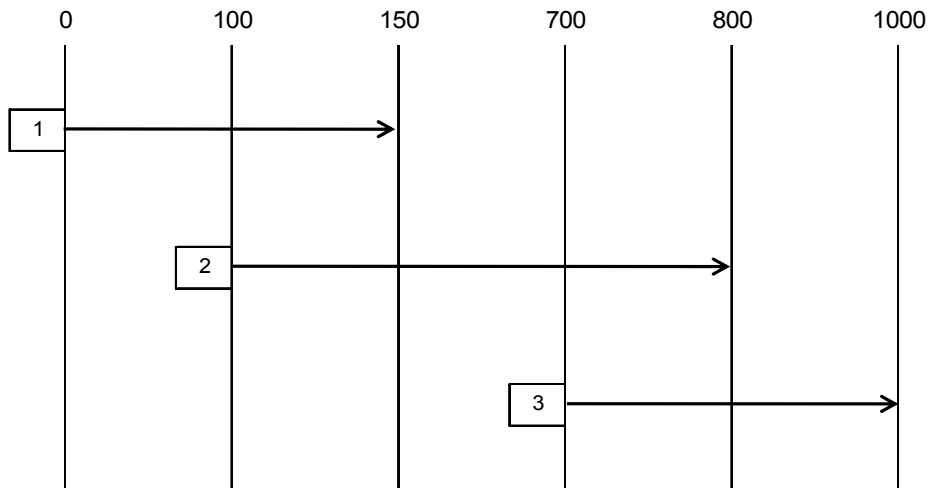


Figura 3.3: Passo 2 – Identificação das operações no DFA.

Passo 3: Cálculo da quantidade de massa transferida

Utilizando os dados limites informados na Tabela 3.1 e a Equação de balanço de massa 3.1, é possível calcular a massa transferida do contaminante (Δm) em cada operação e em cada intervalo. Posteriormente, os resultados obtidos, expressos em kg/h, são inseridos no DFA, sendo escritos acima das setas de operação, no lado direito de cada intervalo, conforme representado na Figura 3.4.

$$\Delta m(\text{kg} / \text{h}) = \frac{f(t / \text{h}) \cdot (C_f(\text{ppm}) - C_i(\text{ppm}))}{1000} \quad (3.1)$$

Operação 1

- Intervalo 0 - 100 ppm

$$\Delta m = \frac{40 \cdot (100 - 0)}{1000} = 4 \text{ kg} / \text{h}$$

- Intervalo 100 - 150 ppm

$$\Delta m = \frac{40 \cdot (150 - 100)}{1000} = 2 \text{ kg / h}$$

Operação 2

- Intervalo 100 - 150 ppm

$$\Delta m = \frac{20 \cdot (150 - 100)}{1000} = 1 \text{ kg / h}$$

- Intervalo 150 - 700 ppm

$$\Delta m = \frac{20 \cdot (700 - 150)}{1000} = 11 \text{ kg / h}$$

- Intervalo 700 - 800 ppm

$$\Delta m = \frac{20 \cdot (800 - 700)}{1000} = 2 \text{ kg / h}$$

Operação 3

- Intervalo 700 - 800 ppm

$$\Delta m = \frac{80 \cdot (800 - 700)}{1000} = 8 \text{ kg / h}$$

- Intervalo 800 - 1000 ppm

$$\Delta m = \frac{80 \cdot (1000 - 800)}{1000} = 16 \text{ kg / h}$$

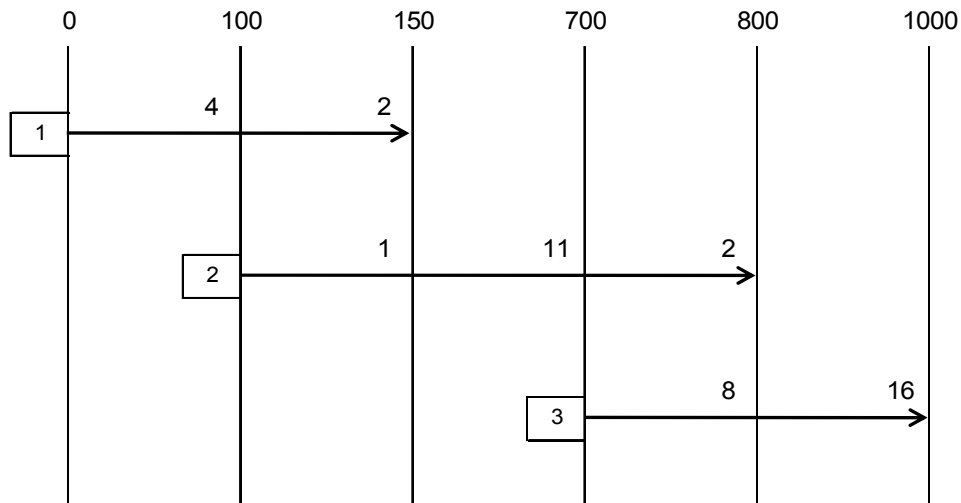


Figura 3.4: Passo 3 – Representação das massas transferidas no DFA.

Passo 4: Alocação das fontes e cálculo das vazões consumidas

Inicialmente, são identificadas todas as fontes de água, internas e externas, disponíveis e estas são alocadas em cada intervalo e em cada operação. O procedimento para a construção da Rede de Transferência de Massa inicia-se no intervalo de menor concentração de forma a assegurar a utilização da mínima vazão de água primária. As possíveis fontes internas de água em cada intervalo são disponibilizadas pelas operações presentes nos intervalos anteriores. Fontes internas que não possuem oportunidade de reutilização direta podem ainda ser misturadas com outra fonte de menor concentração, de modo a se obter uma corrente resultante de concentração intermediária que possa ser consumida.

A prioridade de utilização das fontes é sempre da fonte da própria operação, sendo seguida pelas fontes de maior concentração para as de menor concentração. Portanto, a fonte de água externa é a que apresenta menor prioridade de consumo dentro da planta.

Admite-se que as massas de contaminantes transferidos, calculadas no Passo 3 a partir dos dados limites (f_{lim} , $C_{in,lim}$ e $C_{out,lim}$), são mantidas constantes em cada intervalo e em cada operação. Desta forma, para uma determinada operação, a fonte de água utilizada num certo intervalo de concentração deve absorver a massa a ser transferida neste intervalo. As respectivas vazões consumidas (f) são

calculadas de acordo com a fonte de água disponível em cada intervalo, utilizando-se as massas transferidas calculadas e a Equação 3.2, obtida a partir do rearranjo da Equação 3.1. Posteriormente, as operações de transferência de massa são inseridas no DFA, sempre iniciando-se na concentração da fonte alocada.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot \Delta m (kg/h)}{(C_{out} (ppm) - C_{in} (ppm))} \quad (3.2)$$

Este procedimento pode ser visualizado de forma sequencial nas Figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. O índice à esquerda da seta da operação indica a origem da fonte. As operações supridas pela fonte externa apresentam o índice f_e , enquanto que as operações supridas por algum efluente reutilizado apresentam o índice R juntamente com o número da operação que originou o efluente. Os resultados de vazão requerida são representados, para cada intervalo, acima das setas das operações e dos resultados de Δm correspondentes.

Operação 1

- Intervalo 0 - 100 ppm

Fonte disponível: fonte externa a 0 ppm.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 4}{(100 - 0)} = 40 \text{ t/h}$$

- Intervalo 100 - 150 ppm

Fontes disponíveis: 40 t/h da corrente da própria operação a 100 ppm (fonte interna) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 2}{(150 - 100)} = 40 \text{ t/h}$$

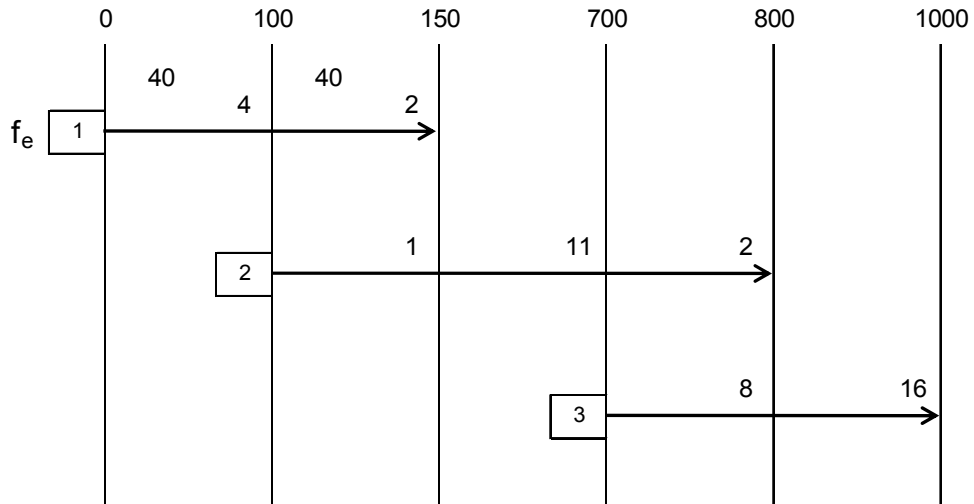


Figura 3.5: Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.

Operação 2

- Intervalo 100 - 150 ppm

Fonte disponível: fonte externa a 0 ppm.

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

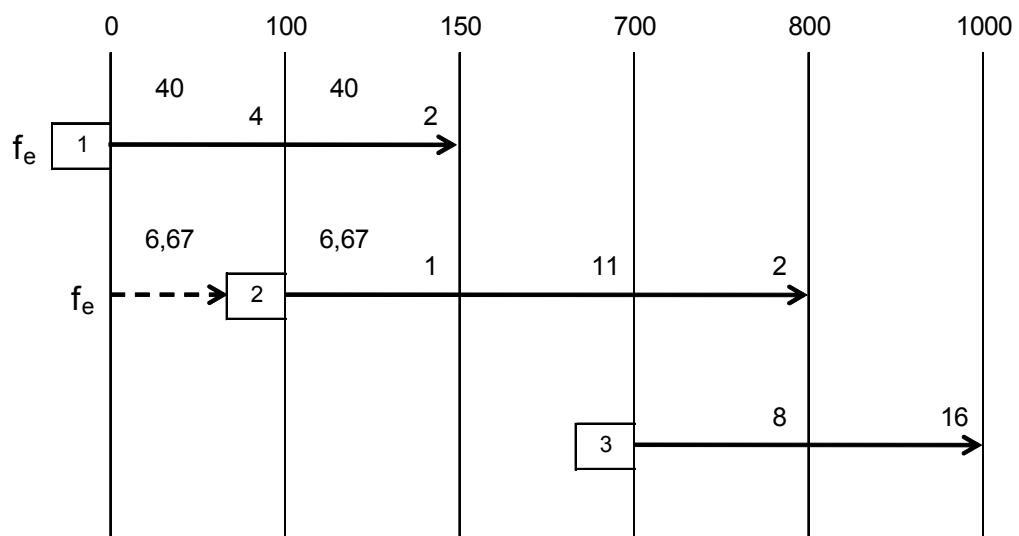


Figura 3.6: Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalo 150 - 700 ppm

Fontes disponíveis: 6,67 t/h da corrente da própria operação a 150 ppm, 40 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm (ambas fontes internas) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, posteriormente, a corrente gerada na operação 1.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 11}{(700 - 150)} = 20 \text{ t/h}$$

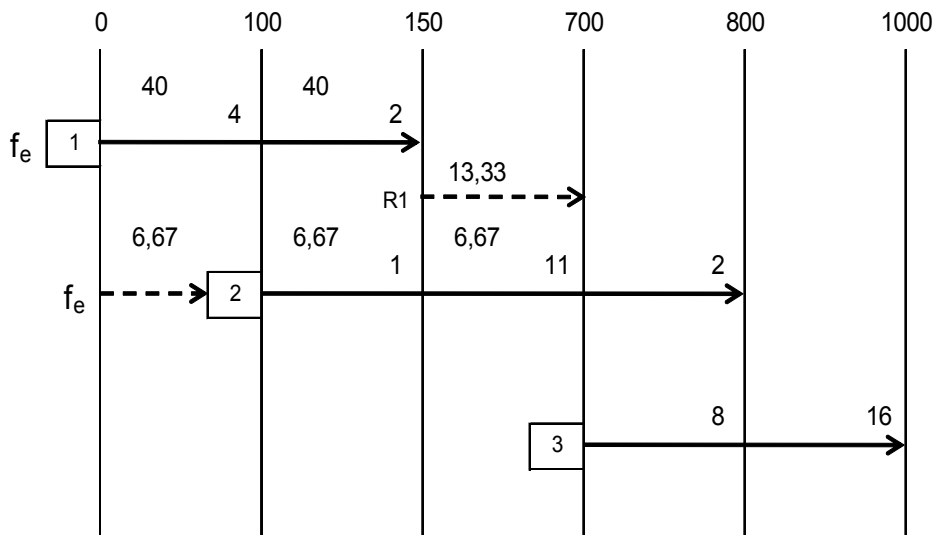


Figura 3.7: Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalo 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 20 t/h da corrente da própria operação a 700 ppm, 26,67 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm (ambas fontes internas) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 2}{(800 - 700)} = 20 \text{ t/h}$$

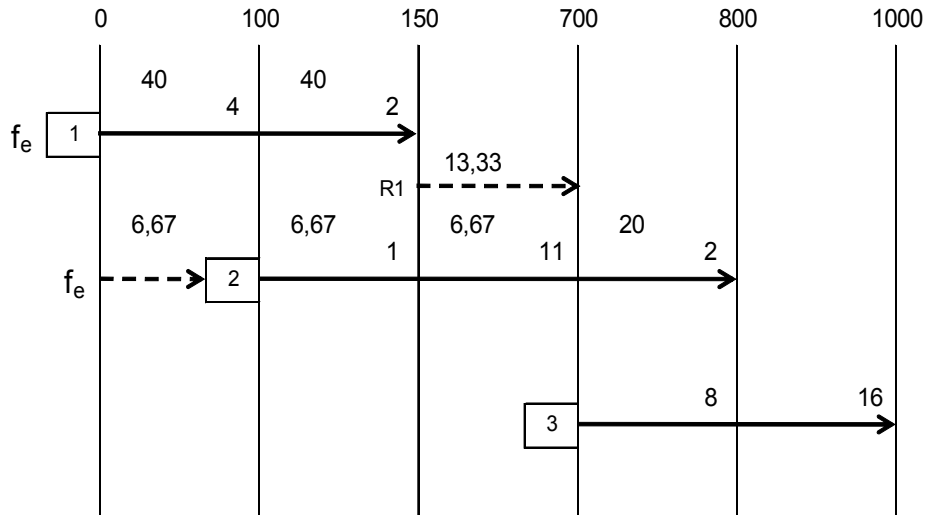


Figura 3.8: Passo 4 – Quarta representação parcial das vazões no DFA.

Operação 3

- Intervalo 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 26,67 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm (fonte interna) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente gerada na operação 1.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 8}{(800 - 150)} = 12,3 t/h$$

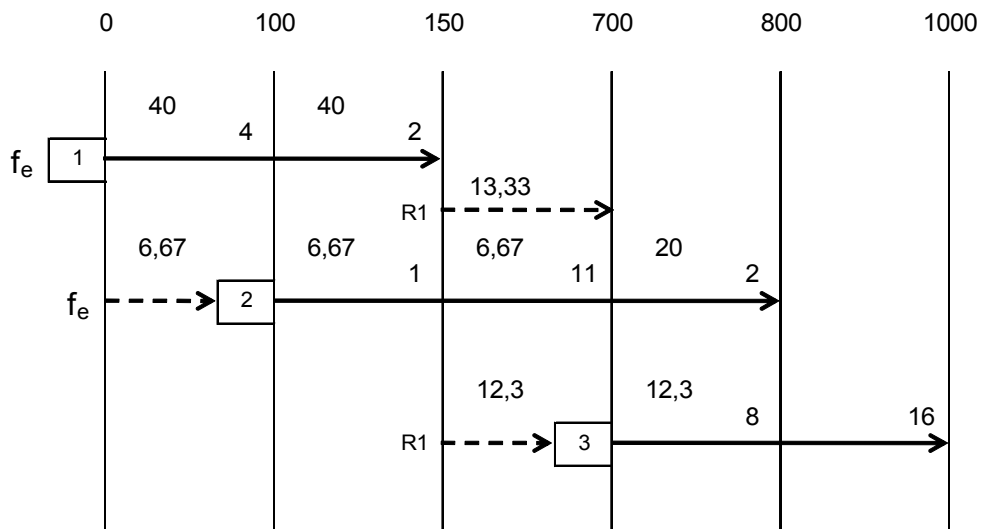


Figura 3.9: Passo 4 – Quinta representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalo 800 - 1000 ppm

Fontes disponíveis: 12,3 t/h da própria operação a 800 ppm, 20 t/h da corrente gerada na operação 2 a 800 ppm, 14,37 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm (todas fontes internas) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, em seguida, a corrente gerada na operação 2.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 16}{(1000 - 800)} = 80 t/h$$

Total disponível de fonte interna a 800 ppm: $12,3 + 20 = 32,3$ t/h

A vazão de água a 800 ppm que satisfaz completamente a exigência desta operação neste intervalo (80 t/h) é maior que a vazão disponível (32,3 t/h). Terminada a fonte interna a 800 ppm, calcula-se a quantidade de contaminantes que ainda deve ser transferida e utiliza-se outra fonte disponível para dar continuidade ao procedimento.

Δm residual:

$$\Delta m = \frac{(80 - 32,3) \cdot (1000 - 800)}{1000} = 9,54 \text{ kg/h}$$

Fontes disponíveis restantes: 14,37 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm (fonte interna) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente gerada na operação 1.

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

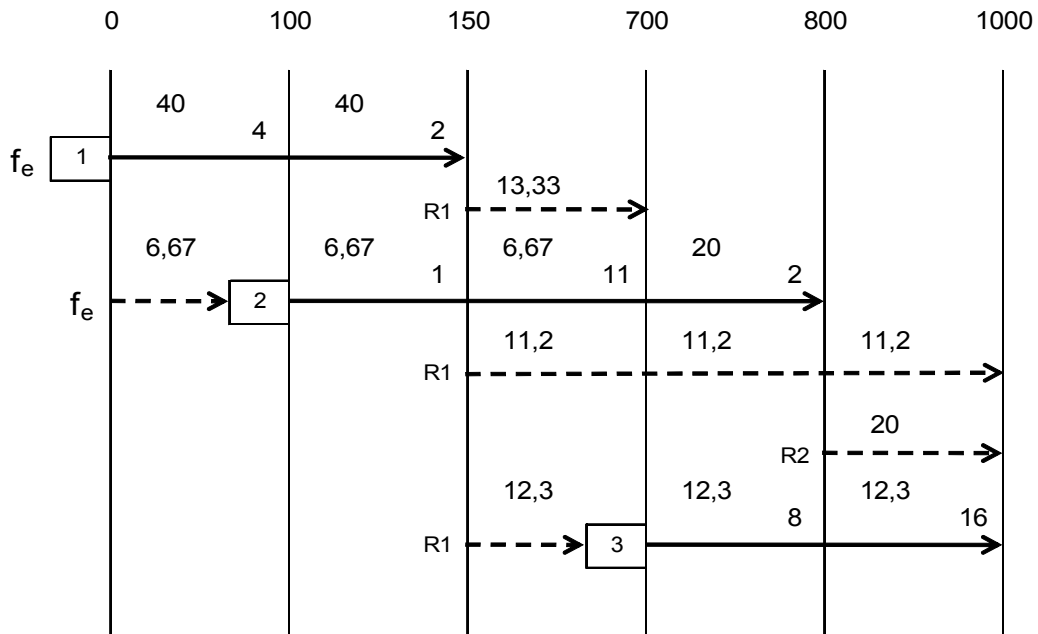


Figura 3.10: Passo 4 – Representação total das vazões no DFA.

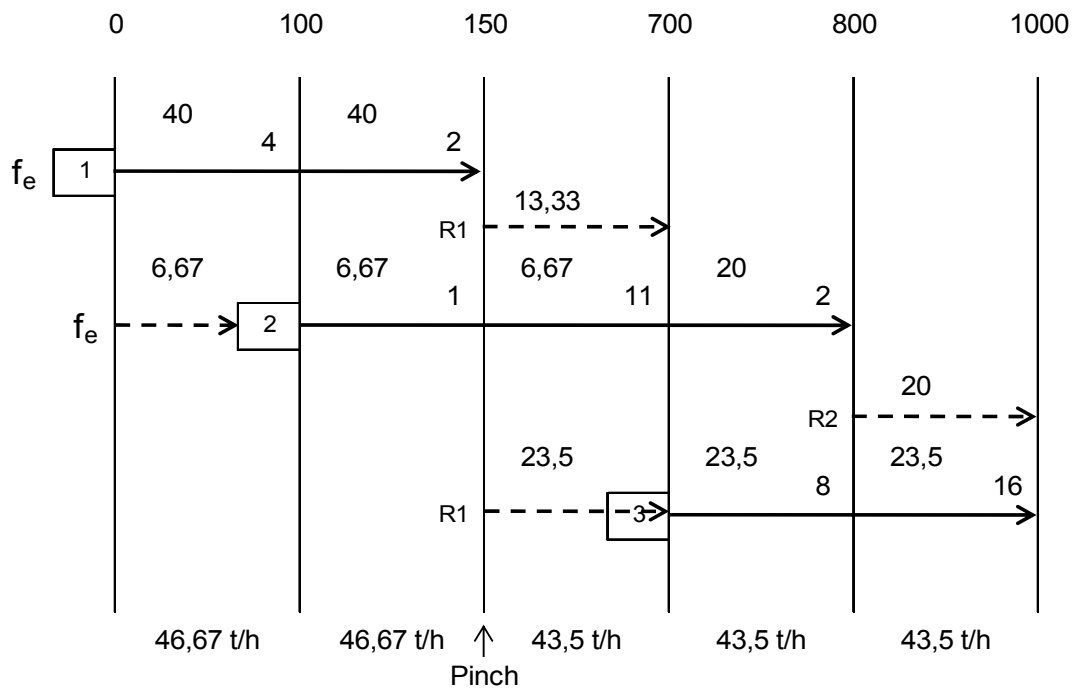


Figura 3.11: DFA final obtido.

Na Figura 3.11 pode-se verificar que a mínima vazão de água primária (0 ppm) é de 46,67 t/h, que é a vazão de pinch. O ponto de pinch é estabelecido onde ocorre mudança do somatório das vazões dos intervalos. Neste caso, o pinch ocorre na concentração de 150 ppm.

Passo 5: Representação da Rede de Transferência de Massa

A partir dos resultados gerados pelo DFA, representados na Figura 3.11, a Rede de Transferência de Massa (RTM) para o mínimo consumo de água primária é construída, conforme mostrado na Figura 3.12. 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.

Os resultados do procedimento para regeneração com reuso podem ser vistos na Tabela 3.2. A vazão utilizada de água primária (0 ppm) foi reduzida de 81,5 t/h para 46,67 t/h, o que corresponde a uma redução de 42,74 %.

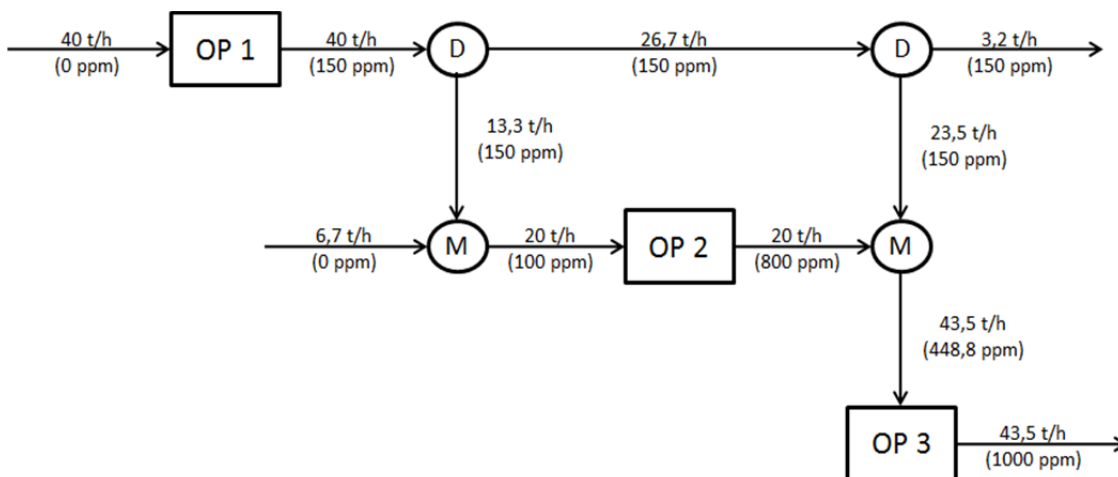


Figura 3.12: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.

Tabela 3.2: Redução de consumo obtida para a opção de máximo reuso.

	Rede Original	Reuso - DFA
Vazão Água 0 ppm (t/h)	81,5	46,67
Vazão Água Reutilizada (t/h)	0	56,84
Redução Água 0 ppm (%)	0	42,74

2) Opção de Regeneração com Reuso

Para a opção de regeneração com reuso, o procedimento a ser seguido é similar ao de máximo reuso, porém com o acréscimo da concentração de saída do regenerador ao diagrama de fontes de água, pois o efluente regenerado será considerado como uma nova fonte interna de água. Além disso, há também algumas modificações no Passo 4, conforme comentado a seguir.

Será considerada uma concentração de saída do processo de regeneração (C_{reg}) de 5 ppm. A nova fonte interna de água resultante da regeneração somente estará disponível a partir do intervalo onde há uma saída de operação, que disponibilizará a corrente para ser regenerada, e sua quantidade está limitada ao valor da vazão na saída da operação que a disponibilizou.

Passos 1 e 2: Representação inicial do DFA e identificação das operações.

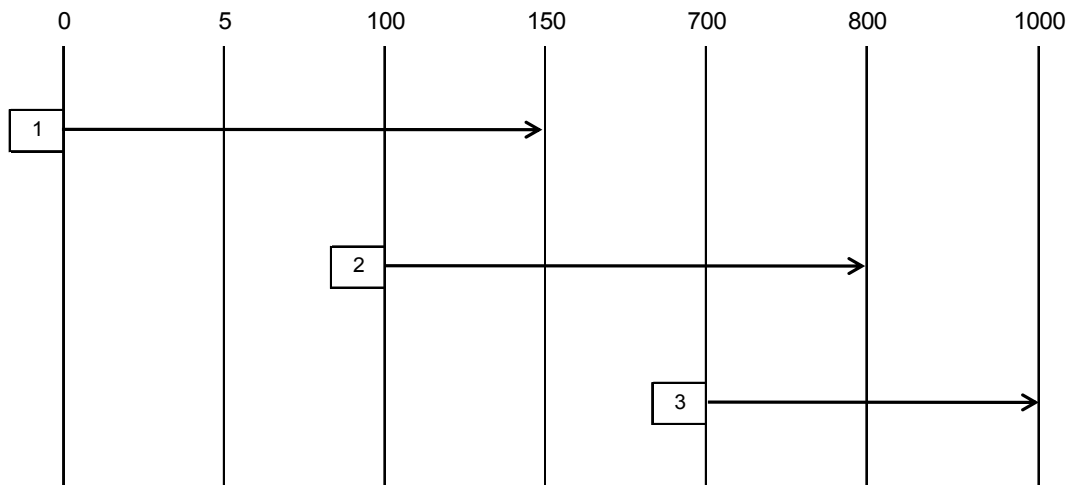


Figura 3.13: Passos 1 e 2 – Representação inicial do DFA e identificação das operações.

Passo 3: Cálculo da quantidade de massa transferida

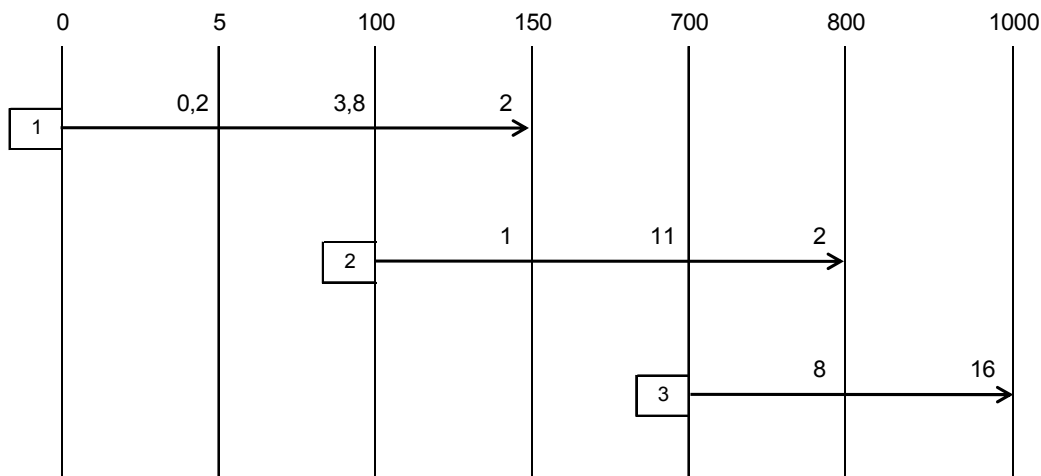


Figura 3.14: Passo 3 – Representação das massas transferidas no DFA.

Passo 4: Alocação das fontes e cálculo das vazões consumidas

A opção de regeneração com reuso possui uma fonte de água a mais que a opção de reuso sem regeneração, a corrente de saída do regenerador, com concentração de 5 ppm e com vazão limitada à vazão da operação que a gerou. Entretanto, a alocação do efluente regenerado só poderá ser realizada após o término de alguma operação, que disponibilizará corrente aquosa para o regenerador. No DFA, as operações de transferência de massa supridas por algum efluente regenerado apresentam o índice Reg juntamente com o número da operação que originou o efluente.

Operação 1

- Intervalos 0 - 5 / 5 - 100 / 100 - 150 ppm

Fonte disponível: fonte externa a 0 ppm.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot (0,2 + 3,8 + 2)}{(150 - 0)} = 40 \text{ t/h}$$

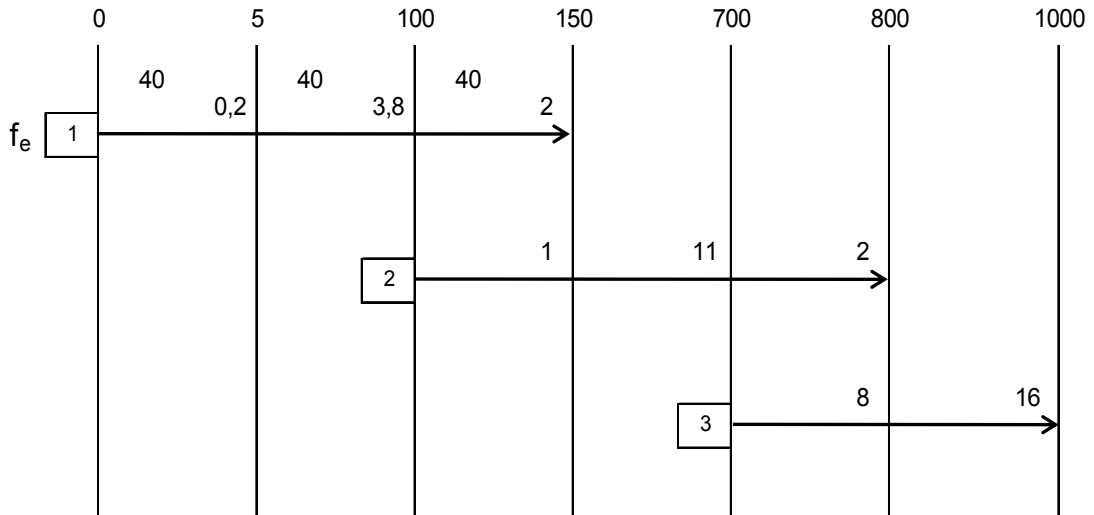


Figura 3.15: Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.

Após estes intervalos, a operação 1 termina, disponibilizando assim a sua corrente de saída para ser regenerada. A água regenerada disponível é então considerada como fonte interna, mas a sua quantidade está limitada ao valor da vazão na saída da operação 1 (40 t/h).

Operação 2

- Intervalo 100 - 150 ppm

Fonte disponível: 40 t/h do efluente da operação 1 regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: efluente da operação 1 regenerado.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 1}{(150 - 5)} = 6,9 t/h$$

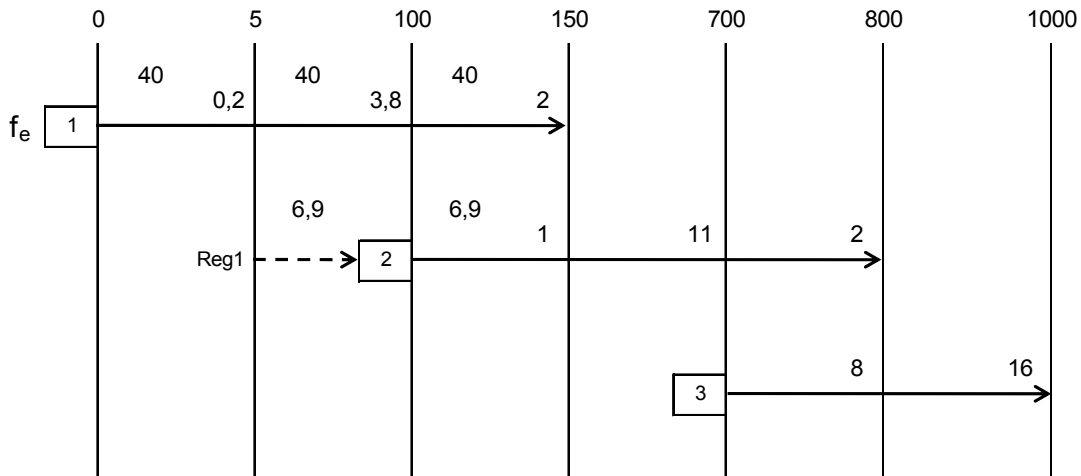


Figura 3.16: Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalos 150 - 700 / 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 6,9 t/h da corrente da própria operação a 150 ppm, 33,1 t/h da corrente gerada na operação 1 regenerada (5 ppm) ou não (150 ppm) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, posteriormente, a corrente gerada na operação 1 não regenerada.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot (11 + 2)}{(800 - 150)} = 20 t/h$$

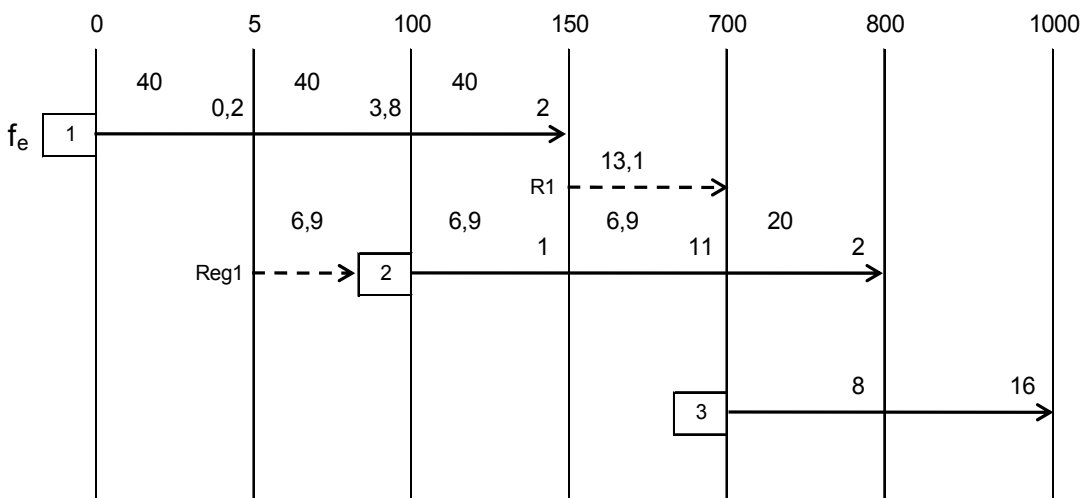


Figura 3.17: Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.

Operação 3

- Intervalo 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 20 t/h da corrente gerada na operação 1 regenerada (5 ppm) ou não (150 ppm) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente gerada na operação 1 não regenerada.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 8}{(800 - 150)} = 12,3 t/h$$

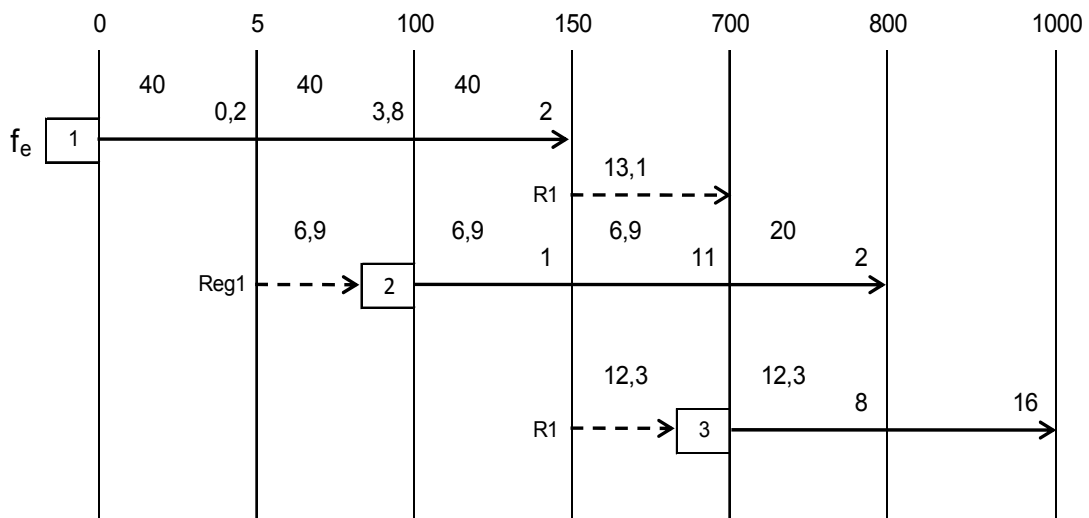


Figura 3.18: Passo 4 – Quarta representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalo 800 - 1000 ppm

Fontes disponíveis: 12,3 t/h da própria operação a 800 ppm, 20 t/h da corrente gerada na operação 2 regenerada (5 ppm) ou não (800 ppm), 7,7 t/h da corrente gerada na operação 1 regenerada (5 ppm) ou não (150 ppm) (todas fontes internas) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, posteriormente, a corrente gerada na operação 2.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 16}{(1000 - 800)} = 80 t/h$$

Total disponível de fonte interna a 800 ppm: $12,3 + 20 = 32,3$ t/h

De acordo com a equação acima, este intervalo da operação 3 necessita de 80 t/h de corrente aquosa a 800 ppm, as quais não podem ser completamente fornecidas pela corrente da própria operação e pela fonte interna originada da operação 2. Terminada a fonte interna a 800 ppm, calcula-se a quantidade de contaminantes que ainda deve ser transferida e utiliza-se outra fonte disponível para o cálculo da vazão adicional.

Δm residual:

$$\Delta m = \frac{(80 - 32,3) \cdot (1000 - 800)}{1000} = 9,54 \text{ kg/h}$$

Fontes disponíveis restantes: 7,7 t/h do efluente gerado na operação 1 regenerado (5 ppm) ou não (150 ppm) e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: efluente gerado na operação 1 regenerado.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 9,54}{(1000 - 5)} = 9,6 \text{ t/h}$$

Novamente, a vazão de água a 5 ppm que satisfaz completamente a exigência desta operação neste intervalo (9,6 t/h) é maior que a vazão disponível (7,7 t/h). Será calculada a nova quantidade residual de contaminantes e será utilizada a última fonte disponível, fonte externa de água, para extraí-los.

Δm residual:

$$\Delta m = \frac{(9,6 - 7,7) \cdot (1000 - 5)}{1000} = 1,88 \text{ kg/h}$$

Vazão requerida de água a 0 ppm:

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 1,88}{(1000 - 0)} = 1,88 \text{ t/h}$$

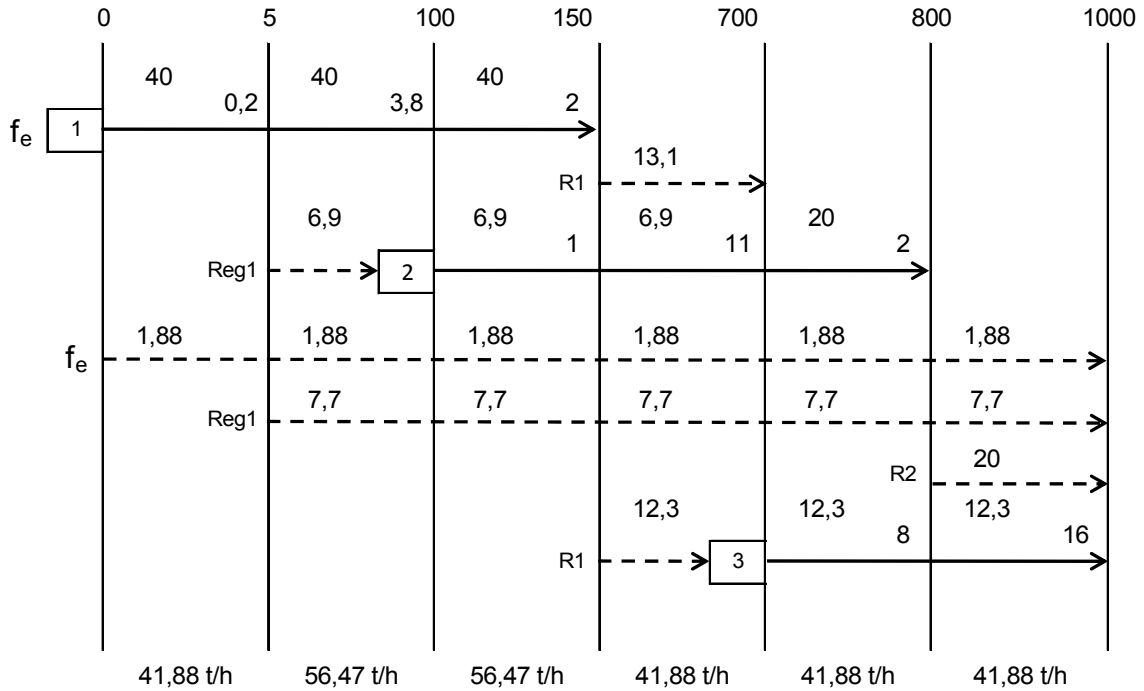


Figura 3.19: DFA final obtido.

Os resultados do procedimento para regeneração com reuso podem ser vistos na Tabela 3.3 e a Rede de Transferência de Massa correspondente está ilustrada na Figura 3.20. A vazão utilizada de água primária (0 ppm) foi reduzida para 41,88 t/h, valor menor do que o encontrado para máximo reuso (46,67 t/h). A vazão de água regenerada é igual a 14,6 t/h, enquanto que a de água reutilizada é de 45,4 t/h.

Tabela 3.3: Redução de consumo obtida para a opção de regeneração com reuso.

	Rede Original	Regeneração com Reuso - DFA
Vazão Água 0 ppm (t/h)	81,5	41,88
Vazão Água Reutilizada (t/h)	0	45,4
Vazão Água Regenerada (t/h)	0	14,6
Redução Água 0 ppm (%)	0	48,61

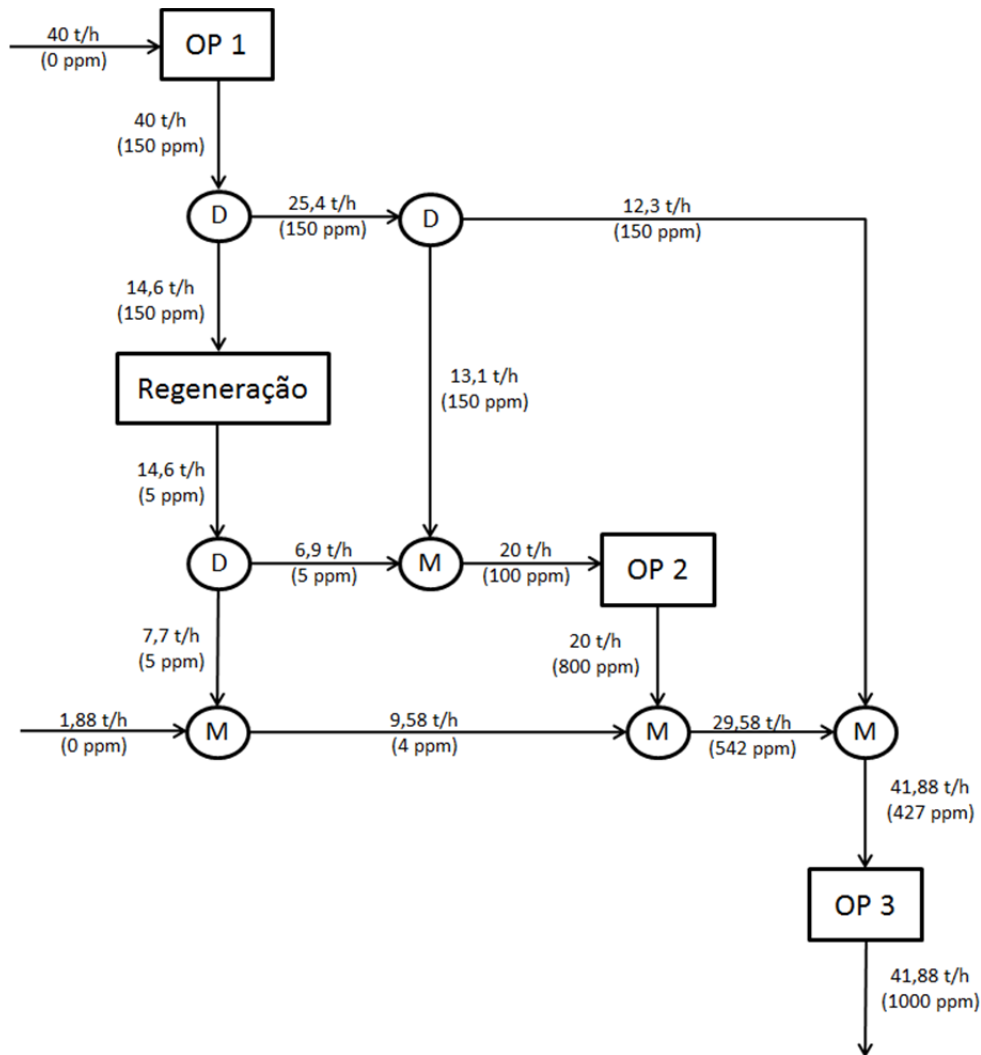


Figura 3.20: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.

3) Opção de Regeneração com Reciclo

Na regeneração com reciclo, o efluente sofre tratamento para remoção de contaminantes e pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. A corrente regenerada é considerada uma fonte interna de água com concentração igual à concentração de saída do processo de regeneração (C_{reg}), porém, de forma diferente da opção de regeneração com reúso, sem limites de vazão. Assim, todas as correntes de saída podem retornar ao processo em quantidade suficiente para atender à vazão exigida pelas operações. A regeneração com reciclo permite considerar a disponibilidade de uma fonte com a concentração igual a da saída do

regenerador em todos os intervalos. Será considerada novamente uma concentração de saída do processo de regeneração (C_{reg}) de 5 ppm.

No procedimento da opção de regeneração com reciclo, os Passos 1, 2 e 3 são idênticos aos de regeneração com reuso. As modificações no Passo 4 serão discutidas a seguir.

Passos 1, 2 e 3: Representação inicial do DFA, identificação das operações e cálculo da quantidade de massa transferida.

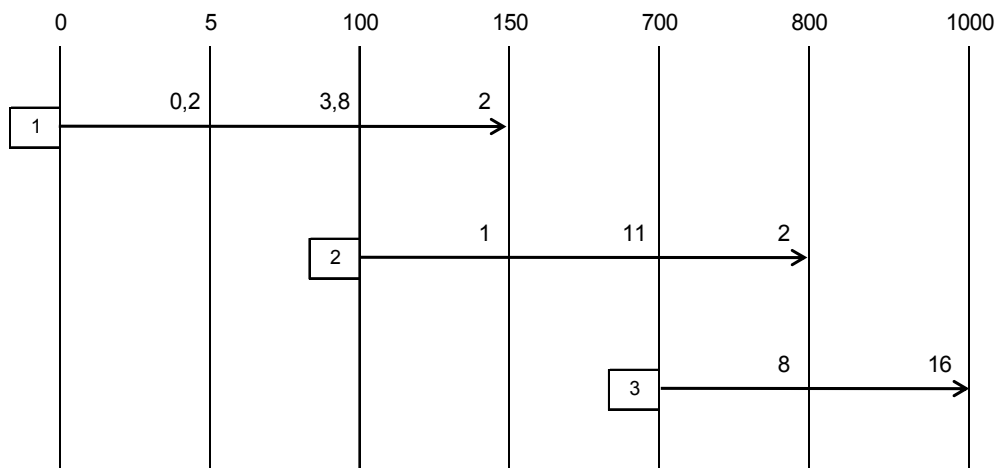


Figura 3.21: Passos 1, 2 e 3 – Representação inicial do DFA, identificação das operações e cálculo da quantidade de massa transferida.

Passo 4: Alocação das fontes e cálculo das vazões consumidas

Operação 1

- Intervalo 0 - 5 ppm

Fonte disponível: fonte externa a 0 ppm.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 0,2}{(5 - 0)} = 40 t/h$$

- Intervalos 5 - 100 / 100 - 150 ppm

Fonte disponível: 40 t/h da corrente da própria operação a 5 ppm, efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot (3,8 + 2)}{(150 - 5)} = 40 t/h$$

Operação 2

- Intervalo 100 - 150 ppm

Fonte disponível: efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: efluente regenerado.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 1}{(150 - 5)} = 6,9 t/h$$

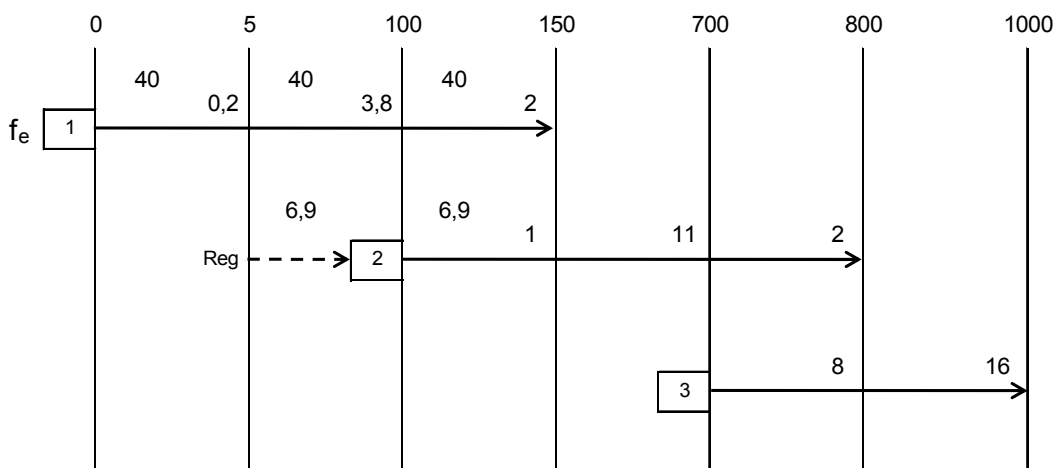


Figura 3.22: Passo 4 – Primeira representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalos 150 - 700 / 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 6,9 t/h da corrente da própria operação a 150 ppm, 40 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm, efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, posteriormente, a corrente gerada na operação 1 não regenerada.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot (11 + 2)}{(800 - 150)} = 20 \text{ t/h}$$

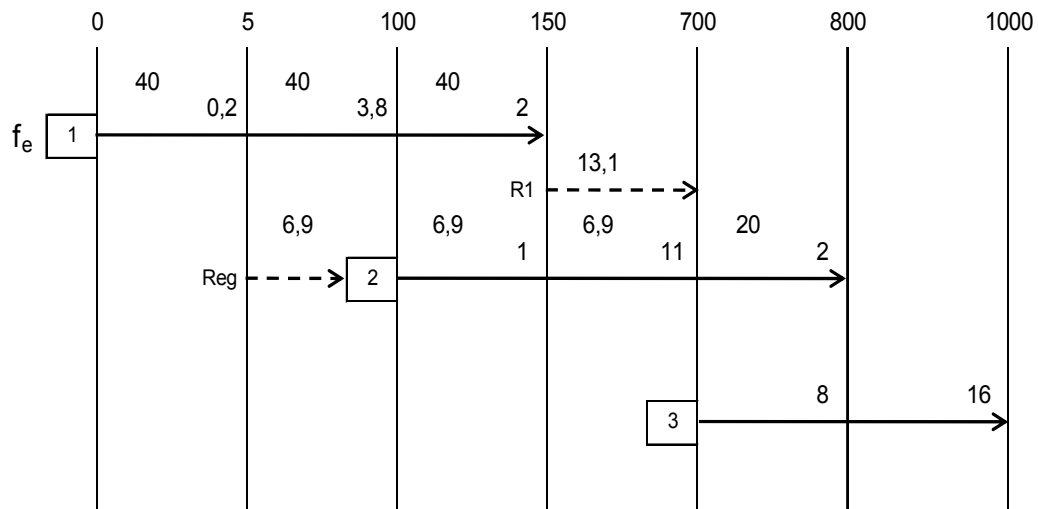


Figura 3.23: Passo 4 – Segunda representação parcial das vazões no DFA.

Operação 3

- Intervalo 700 - 800 ppm

Fontes disponíveis: 26,9 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm, efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente gerada na operação 1 não regenerada.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 8}{(800 - 150)} = 12,3 \text{ t/h}$$

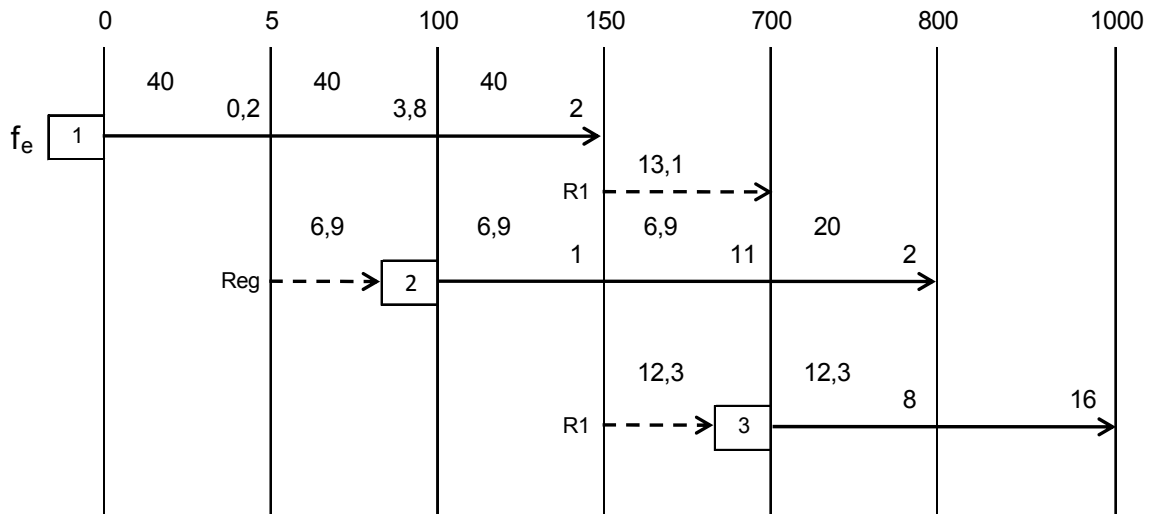


Figura 3.24: Passo 4 – Terceira representação parcial das vazões no DFA.

- Intervalo 800 - 1000 ppm

Fontes disponíveis: 12,3 t/h da própria operação a 800 ppm, 20 t/h da corrente gerada na operação 2 a 800 ppm, 14,6 t/h da corrente gerada na operação 1 a 150 ppm, efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente da própria operação e, posteriormente, a corrente gerada na operação 2.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 16}{(1000 - 800)} = 80 t/h$$

Total disponível de fonte interna a 800 ppm: $12,3 + 20 = 32,3 t/h$

Este intervalo da operação 3 necessita de 80 t/h de corrente aquosa a 800 ppm, as quais não podem ser completamente fornecidas pela corrente da própria operação e pela fonte interna originada da operação 2. Portanto, calcula-se a quantidade de contaminantes que ainda deve ser transferido e utiliza-se outra fonte disponível para o cálculo da vazão adicional.

Δm residual:

$$\Delta m = \frac{(80 - 32,3) \cdot (1000 - 800)}{1000} = 9,54 \text{ kg / h}$$

Fontes disponíveis restantes: 14,6 t/h do efluente gerado na operação 1 a 150 ppm, efluente regenerado a 5 ppm e fonte externa a 0 ppm..

Corrente a ser utilizada: efluente gerado na operação 1.

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

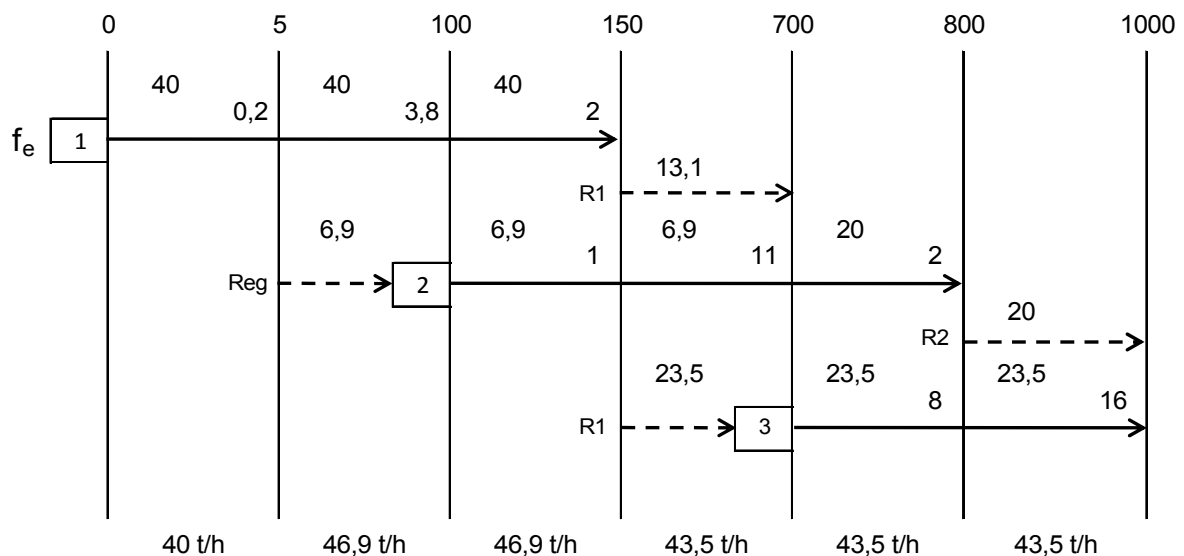


Figura 3.25: DFA final obtido.

A Figura 3.26 mostra a Rede de Transferência de Massa obtida para a opção de regeneração com reciclo. Note que, apesar da operação 3 ter sido adotada como a operação fornecedora de efluente para o regenerador, qualquer uma das operações existentes poderia desempenhar este papel, pois como se trata de regeneração com reciclo, todas as correntes podem retornar ao processo em quantidade suficiente para atender à vazão exigida pelas operações. A escolha entre as três opções originará diferentes redes.

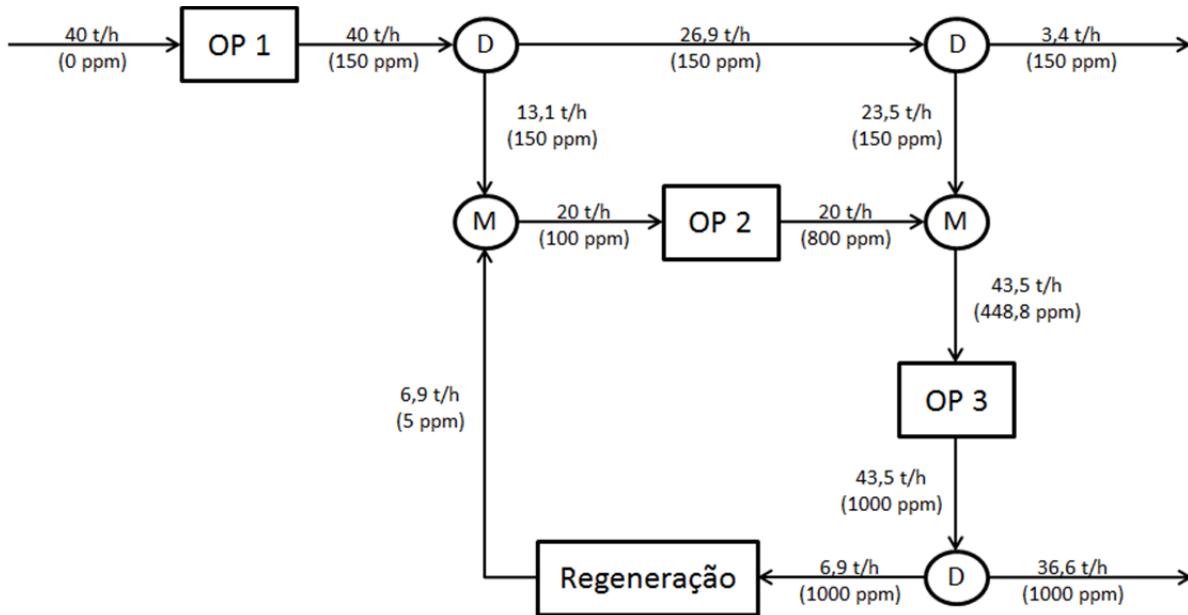


Figura 3.26: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.

Os consumos de água primária, reutilizada, regenerada e reciclada estão apresentados na Tabela 3.4. A vazão utilizada de fonte externa (0 ppm) foi reduzida para 40 t/h, vazão menor do que a encontrada para regeneração com reuso (41,88) e para máximo reuso (46,67 t/h). A vazão de água regenerada é de 6,9 t/h e de água reutilizada é de 56,6 t/h.

Tabela 3.4: Redução de consumo obtida para a opção de regeneração com reciclo.

	Rede Original	Regeneração com Reciclo - DFA
Vazão Água 0 ppm (t/h)	81,5	40,0
Vazão Água Reutilizada (t/h)	0	56,6
Vazão Água Recirculada (t/h)	0	6,9
Vazão Água Regenerada (t/h)	0	6,9
Redução Água 0 ppm (%)	0	50,92

A Tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos através das três opções de minimização de efluentes aquosos no problema exemplo 1. Ao observar esta tabela, é possível analisar de forma comparativa os resultados. Nota-se que a opção de

regeneração com reciclo foi a que possibilitou maior redução do consumo de água primária, sendo seguida pela opção de regeneração com reuso e, por último, pela opção de máximo reuso. Entretanto, isto não significa que a opção de regeneração com reciclo seja a mais favorável economicamente. Será visto no capítulo 6 que a análise econômica de projetos de otimização de redes de água não envolve somente o custo da fonte externa, mas também os gastos operacionais e de investimento relacionados ao processo de regeneração e ao tratamento de final de linha. Em análises mais aprofundadas, deve-se estudar inclusive os custos de bombeamento e de tubulação referentes às modificações propostas para a planta. Este assunto, porém, não será abordado nesta dissertação.

Tabela 3.5: Resultados comparativos do problema exemplo 1.

	Rede Original	Máximo Reuso	Regeneração com Reuso	Regeneração com Reciclo
Vazão Fonte Externa (t/h)	81,5	46,67	41,88	40
Vazão Água Reutilizada (t/h)	0	56,84	45,4	56,6
Vazão Água Regenerada (t/h)	0	0	14,6	6,9
Vazão Água Recirculada (t/h)	0	0	0	6,9
Vazão Efluente (t/h)	81,5	46,67	41,88	40
Redução Fonte Externa (%)	0	42,74	48,61	50,92

3.4. Procedimento para Múltiplos Contaminantes

Na prática, os processos químicos que utilizam água raramente apresentam efluentes com apenas um contaminante. Por este motivo, o método do DFA foi adaptado para os casos com múltiplos contaminantes, de modo a possibilitar seu emprego na grande parte dos problemas industriais reais.

Quando uma operação consumidora de água apresenta mais de um contaminante, a transferência de cada um deles do meio mais concentrado para o menos concentrado ocorre simultaneamente. Portanto, a taxa de massa de cada

contaminante (Δm) a ser transferida entre as correntes deve ser atendida, de forma a respeitar as concentrações limites de entrada e de saída de cada contaminante na operação.

As primeiras metodologias desenvolvidas para problemas com multicomponentes recomendavam a divisão do problema pelo número de contaminantes presentes no sistema e a posterior aplicação de um método para um contaminante em cada subsistema, considerando apenas a presença do contaminante correspondente ao subproblema gerado. Como resultado, eram obtidas diversas redes, cada uma referente a um contaminante existente. Cada uma destas redes era analisada individualmente de modo a verificar se as restrições dos outros contaminantes foram violadas. Os pontos violados identificados sofriam ajustes de concentração e seus balanços de massa eram recalculados, a fim de atender às restrições do processo.

Esta metodologia apresenta sérias limitações quando aplicada em casos com um grande número de contaminantes, devido à falta de praticidade, ao grande número de possibilidades a serem analisadas e compatibilizadas e à consequente quantidade de cálculos a serem executados.

No procedimento do DFA para problemas com multicomponentes, um dos contaminantes deve ter seus limites de concentração mantidos como limitantes do processo, sendo então chamado de contaminante de referência. A Rede de Transferência de Massa é estabelecida apenas para o contaminante de referência, tomando-se as devidas providências para se evitar a violação das concentrações limites dos demais contaminantes. Evitar a violação das restrições de contaminantes é uma tarefa que requer alguns ajustes de dados de entrada e de saída dos contaminantes.

Além de não tratar os contaminantes individualmente, pois considera as relações entre as transferências simultâneas de massa de cada contaminante, o DFA é uma alternativa mais simples que o procedimento tradicional. Esta metodologia é uma extensão do procedimento visto anteriormente para um contaminante e será descrita através da resolução do problema exemplo 2, apresentado por Wang e Smith (1994), para a opção de máximo reuso.

Problema Exemplo 2

Tabela 3.6: Dados limites para as correntes de água do problema exemplo 2 (WANG e SMITH, 1994).

Operação	Nº Operação	f (t/h)	Contaminantes	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (kg/h)
DEST	1	45	HC (A)	0	15	0,675
			H ₂ S (B)	0	400	18
			SAL (C)	0	35	1,575
HDS	2	34	HC (A)	20	120	3,4
			H ₂ S (B)	300	12500	414,8
			SAL (C)	45	180	4,59
DSAL	3	56	HC (A)	120	220	5,6
			H ₂ S (B)	20	45	1,4
			SAL (C)	200	9500	520,8

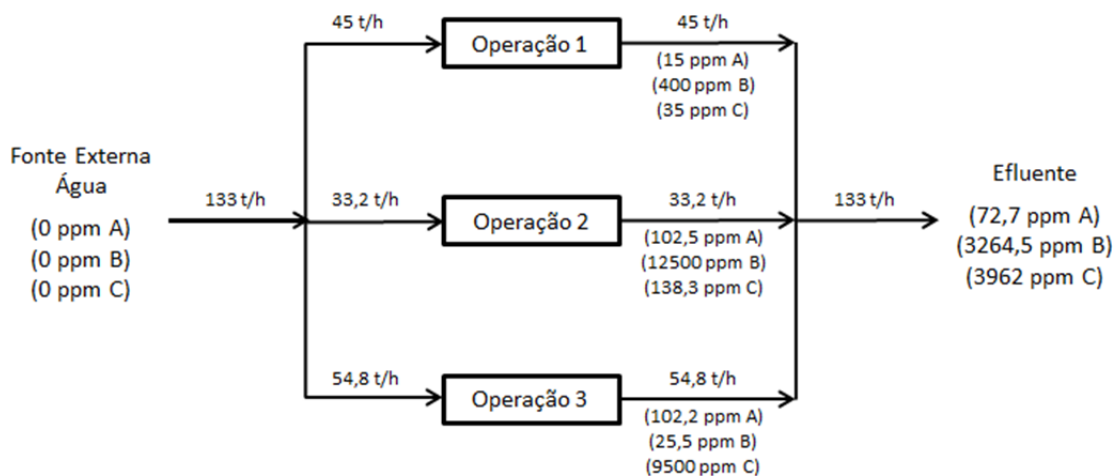


Figura 3.27: Rede de água inicial do problema exemplo 2.

Outros dados

- Número de contaminantes: 3
- Concentração da fonte externa: 0 ppm
- Consumo de fonte externa na rede original: 133 t/h

Resolução**1) Opção de Máximo Reuso****Etapa A - Cálculo da razão de transferência de massa**

A transferência simultânea dos contaminantes segue uma determinada razão linear constante de concentração em cada operação, dada pela Equação 3.3. Esta razão pode ser utilizada para calcular as concentrações de todos os contaminantes, partindo da concentração do contaminante de referência.

$$\frac{\Delta C_{m,k}}{\Delta C_{n,k}} = cte \quad (3.3)$$

Onde:

k = operação

m e n = contaminantes

Operação 1

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{B,1}} = \frac{15-0}{400-0} = 0,038 \quad \frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{C,1}} = \frac{15-0}{35-0} = 0,429 \quad \frac{\Delta C_{B,1}}{\Delta C_{C,1}} = \frac{400-0}{35-0} = 11,429$$

Operação 2

$$\frac{\Delta C_{A,2}}{\Delta C_{B,2}} = \frac{120-20}{12500-300} = 0,008 \quad \frac{\Delta C_{A,2}}{\Delta C_{C,2}} = \frac{120-20}{180-45} = 0,741 \quad \frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{C,2}} = \frac{12500-300}{180-45} = 90,370$$

Operação 3

$$\frac{\Delta C_{A,3}}{\Delta C_{B,3}} = \frac{220-120}{45-20} = 4,0 \quad \frac{\Delta C_{A,3}}{\Delta C_{C,3}} = \frac{220-120}{9500-200} = 0,011 \quad \frac{\Delta C_{B,3}}{\Delta C_{C,3}} = \frac{45-20}{9500-200} = 0,003$$

Estas relações deverão ser mantidas constantes em cada operação, mesmo havendo variação nos valores das concentrações de entrada, ocasionada pelo consumo de fontes externas de água, de água regenerada ou de correntes reutilizadas.

Etapa B - Ajuste das concentrações em relação ao contaminante de referência

De acordo com as regras heurísticas do procedimento do DFA para múltiplos contaminantes, o contaminante de referência é aquele cuja 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 no problema exemplo em questão tanto o contaminante A quanto o C estão enquadrados neste requisito, será escolhido arbitrariamente como contaminante de referência o componente A (HC).

Após a sua definição, todos os cálculos serão baseados no contaminante escolhido. A Tabela 3.7 mostra as concentrações limites de entrada e de saída de todos os contaminantes em cada operação, tendo-se o contaminante A como referência.

Tabela 3.7: Valores de concentração limite, tendo-se o contaminante A como referência.

Contam. / Op.	Concentrações				
A	0	15	20	120	220
B1	0	400	-	-	-
C1	0	35	-	-	-
B2	-	-	300	12500	-
C2	-	-	45	180	-
B3	-	-	-	20	45
C3	-	-	-	200	9500

Além do contaminante de referência, também será determinada a operação de referência, que são aquelas que só podem receber água primária, não havendo possibilidade de consumo de corrente reutilizada. A operação de referência servirá como base para a verificação das possibilidades de reuso dentro do processo. No

problema exemplo, a operação de referência é a operação 1 e seu efluente é o que possui maior potencial de reuso.

Após a definição do contaminante e da operação de referência, deverá ser verificado se o reuso da corrente gerada na operação 1 nas demais operações causará a violação de alguma concentração de entrada. Caso isto seja constatado, as concentrações de entrada e de saída deverão ser ajustadas de modo a atender a todos os limites.

Ao observar a Tabela 3.7, pode-se notar que a reutilização do efluente da operação 1 nas outras operações não provoca violação das concentrações limites de entrada dos contaminantes A e C, porém, a concentração de saída do contaminante B da operação 1 (400 ppm) não admite estes reusos.

De forma a garantir a não violação das restrições de entrada de B, as concentrações limites de entrada de A (contaminante de referência) nas operações 2 e 3 deverão ser ajustadas de forma que as concentrações equivalentes do contaminante B na operação 1 (operação de referência) atenda às concentrações de 300 ppm e de 20 ppm requeridas nas operações 2 e 3, respectivamente. Em outras palavras, deve-se encontrar as concentrações do contaminante de referência na operação 1 que correspondam às concentrações de 300 ppm e de 20 ppm do contaminante B na mesma operação.

As novas concentrações de entrada de A nas operações 2 e 3 foram calculadas por meio da Equação 3.3, utilizando-se as razões de transferência entre os componentes A e B obtidas na Etapa A e considerando-se consumo de água primária (0 ppm) na operação 1. Como a massa transferida de contaminantes se mantém constante em cada operação, as concentrações de saída de A também deverão ser ajustadas, podendo ser calculadas tanto pela Equação de razão de transferência 3.3 quanto pela Equação de balanço de massa 3.1.

Os cálculos de ajuste de concentração estão descritos a seguir. A Tabela 3.8 apresenta os novos valores de concentração do problema, com as concentrações de A devidamente ajustadas.

Ajuste para evitar violação na operação 2

$$C_{B,2in} = 300 \text{ ppm}$$

- Na operação 1

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

$$\frac{C_{A,1out} - 0}{300 - 0} = 0,038$$

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

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

- Na operação 2

$$\Delta m_{A,2} = \frac{f_2 \cdot (C_{A,2out} - C_{A,2in})}{1000}$$

$$3,4 = \frac{34 \cdot (C_{A,2out} - 11,25)}{1000}$$

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

Ajuste para evitar violação na operação 3

$$C_{B,3in} = 20 \text{ ppm}$$

- Na operação 1

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

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

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

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

- Na operação 3

$$\Delta m_{A,3} = \frac{f_3 \cdot (C_{A,3out} - C_{A,3in})}{1000}$$

$$5,6 = \frac{56 \cdot (C_{A,3out} - 0,75)}{1000}$$

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

Tabela 3.8: Dados do problema ajustados.

Nº da Operação	f (t/h)	Contaminantes	C _{in} (ppm)	C _{out} (ppm)	Δm (kg/h)
1	45	HC (A)	0	15	0,675
		H ₂ S (B)	0	400	18
		SAL (C)	0	35	1,575
2	34	HC (A)	11,25	111,25	3,4
		H ₂ S (B)	300	12500	414,8
		SAL (C)	45	180	4,59
3	56	HC (A)	0,75	100,75	5,6
		H ₂ S (B)	20	45	1,4
		SAL (C)	200	9500	520,8

Após o ajuste de concentrações em relação ao contaminante de referência, garante-se que nenhuma restrição será violada durante o reuso do efluente da operação 1 nas operações 2 e 3. Portanto, o problema poderá ser tratado como um problema de apenas um contaminante e será resolvido através do método do DFA original, apresentado no item 3.3. A Tabela 3.9 mostra os dados do problema resultante, considerando a presença do contaminante de referência.

É válido ressaltar que caso seja realizado o reuso da corrente gerada na operação 2 na operação 3, o balanço de massa poderá violar algum limite, pois o ajuste das concentrações foi feito em relação à operação 1 e não em relação à operação 2.

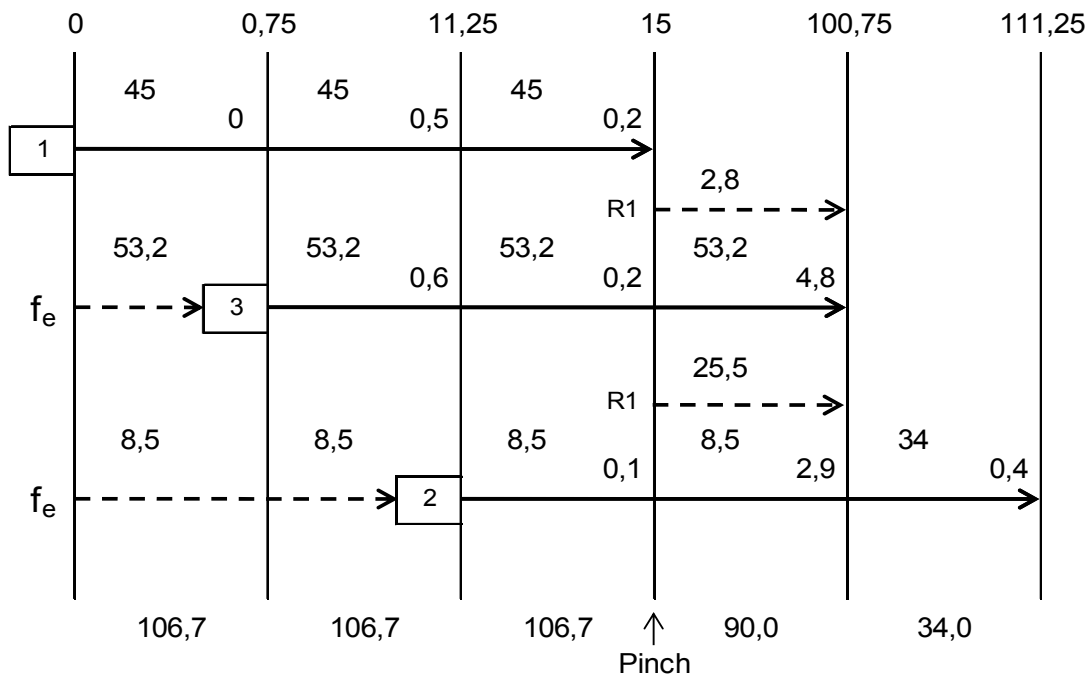
Tabela 3.9: Problema resultante – um contaminante.

Nº da Operação	f (t/h)	C _{in} (ppm)	C _{out} (ppm)	Δm (kg/h)
1	45	0	15	0,68
2	34	11,25	111,25	3,4
3	56	0,75	100,75	5,6

Etapa C - Algoritmo

O algoritmo a ser executado no problema resultante é idêntico ao procedimento do DFA apresentado anteriormente para a opção de máximo reuso (Passos 1 ao 4). O DFA auxiliará na síntese da rede de transferência de massa, tendo-se o contaminante A como referência.

O DFA final obtido para o contaminante A está indicado na Figura 3.28. Nele pode-se verificar que a mínima vazão de água primária (0 ppm), ou vazão de pinch, é de 106,7 t/h e que o ponto de pinch encontra-se na concentração de 15 ppm.

**Figura 3.28:** DFA final obtido.

Etapa D – Cálculos das concentrações de entrada e de saída de cada operação e construção da Rede de Transferência de Massa

Após a aplicação do DFA para o contaminante de referência, resta calcular as concentrações de todos os componentes na entrada e na saída de cada operação. Estes cálculos terão como base a vazão total de cada operação, os balanços materiais em pontos de mistura e em divisores de correntes, as quantidades transferidas dos contaminantes em cada operação e os limites de concentração. De posse destes dados, será construída a Rede de Transferência de Massa (RTM), através da qual poderá ser verificada a ocorrência de violação das restrições.

Entrada da Operação 2

Mistura da fonte externa com o efluente da operação 1:

8,5 t/h (0 ppmA; 0 ppmB; 0 ppmC) + 25,5 t/h (15 ppmA; 400 ppmB; 35 ppmC)

- Concentração de A

$$C_{A,2in} = \frac{(8,5 \cdot 0 + 25,5 \cdot 15)}{(8,5 + 25,5)} = 11,25 \text{ ppm}$$

✓ $C_{A,2 out}$ conhecida

- Concentração de B

$$C_{B,2in} = \frac{(8,5 \cdot 0 + 25,5 \cdot 400)}{(8,5 + 25,5)} = 300 \text{ ppm}$$

✓ $C_{B,2 out}$ conhecida

- Concentração de C

$$C_{C,2in} = \frac{(8,5 \cdot 0 + 25,5 \cdot 35)}{(8,5 + 25,5)} = 26,25 \text{ ppm}$$

Saída da Operação 2

As concentrações de saída de A e de B já são conhecidas, uma vez que suas concentrações de entrada na operação 2 coincidem com as concentrações ajustadas para a entrada desta operação. Resta, portanto, determinar a concentração de saída de C.

- Concentração de C

$$\Delta m_{C,2} = \frac{f_2 \cdot (C_{C,2out} - C_{C,2in})}{1000}$$

$$4,59 = \frac{34 \cdot (C_{C,2out} - 26,25)}{1000}$$

$$C_{C,2out} = 161,25 \text{ ppm}$$

Entrada da Operação 3

Mistura da fonte externa com o efluente da operação 1:

53,2 t/h (0 ppmA; 0 ppmB; 0 ppmC) + 2,8 t/h (15 ppmA; 400 ppmB; 35 ppmC)

- Concentração de A

$$C_{A,3in} = \frac{(53,2 \cdot 0 + 2,8 \cdot 15)}{(53,2 + 2,8)} = 0,75 \text{ ppm}$$

✓ $C_{A,3out}$ conhecida

- Concentração de B

$$C_{B,3in} = \frac{(53,2 \cdot 0 + 2,8 \cdot 400)}{(53,2 + 2,8)} = 20 \text{ ppm}$$

✓ $C_{B,3out}$ conhecida

- Concentração de C

$$C_{C,3in} = \frac{(53,2 \cdot 0 + 2,8 \cdot 35)}{(53,2 + 2,8)} = 1,75 \text{ ppm}$$

Saída da Operação 3

Novamente, as concentrações de saída de A e de B já são conhecidas, pois suas concentrações de entrada na operação 3 coincidem com as concentrações ajustadas para a entrada desta operação.

- Concentração de C

$$\Delta m_{C,3} = \frac{f_3 \cdot (C_{C,3out} - C_{C,3in})}{1000}$$

$$520,8 = \frac{56 \cdot (C_{C,3out} - 1,75)}{1000}$$

$$C_{C,3out} = 9301,75 \text{ ppm}$$

Os consumos de água primária e de água reutilizada estão na Tabela 3.10. A vazão utilizada de fonte externa (0 ppm) foi reduzida de 133 t/h para 106,7 t/h, o que equivale a uma redução de 18,64%. A Rede de Transferência de Massa obtida está representada na Figura 3.29. Pode ser constatado que as restrições de concentração máxima de entrada e de saída são atendidas para todos os contaminantes.

Tabela 3.10: Redução de consumo obtida para o problema exemplo 2 através da opção de máximo reuso.

	Rede Original	Reuso - DFA
Vazão Água 0 ppm (t/h)	131,1	106,70
Vazão Água Reutilizada (t/h)	0	28,30
Redução Água 0 ppm (%)	0	18,64

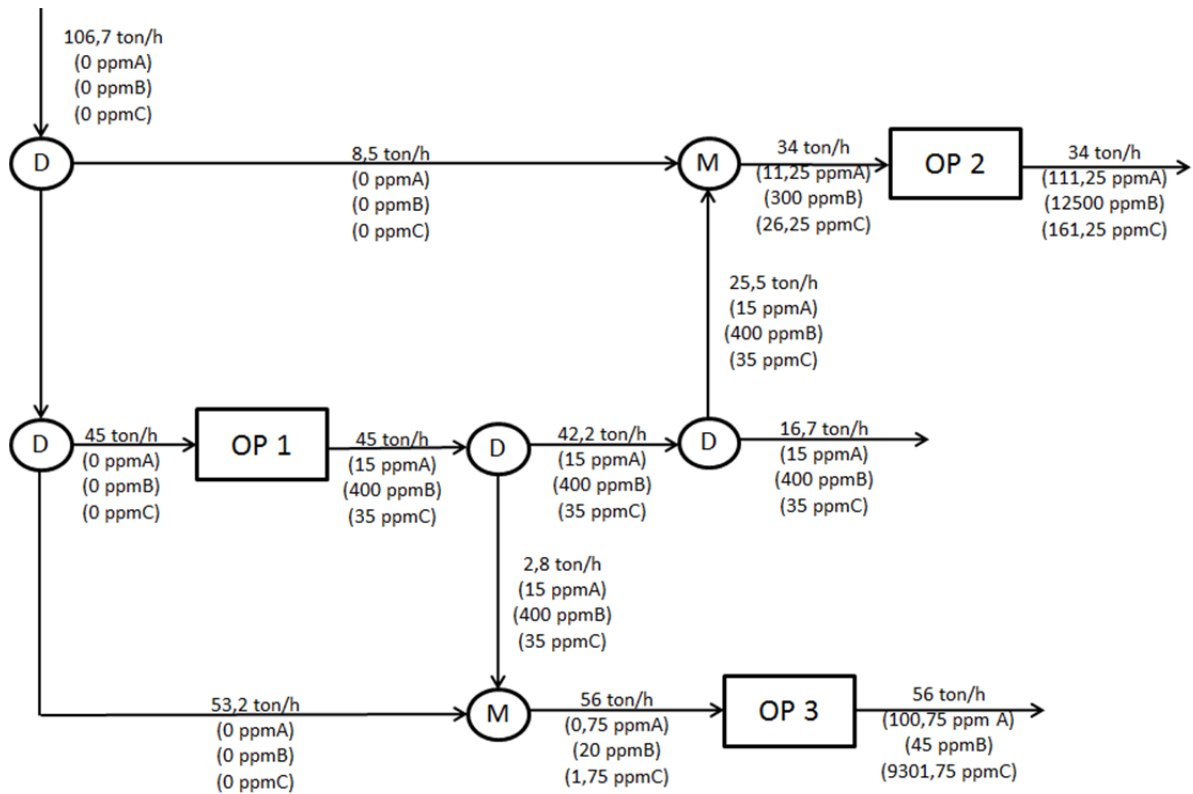


Figura 3.29: Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida.

3.5. Dificuldades Inerentes à Aplicação do Diagrama de Fontes de Água

O método do Diagrama de Fontes de Água tem se mostrado bastante eficiente, auxiliando na otimização do consumo de água em diversos casos industriais de forma extremamente prática. Contudo, a aplicação de metodologias de minimização do uso de água industrial requer um prévio levantamento e tratamento de certos dados da planta em estudo, tarefas que podem exibir grande complexidade e até mesmo representar uma barreira para a utilização do método.

A experiência vivenciada por profissionais da área aponta para duas grandes dificuldades a serem superadas na aplicação destas metodologias. A primeira diz respeito à insuficiência de informações das correntes aquosas da planta, tanto com relação às vazões quanto às suas composições. A segunda se refere à identificação das concentrações limites de contaminantes das correntes aquosas na entrada de cada operação (KIPERSTOK et al., 2003).

3.5.1. Representação do Balanço Hídrico

Foi visto neste capítulo que o procedimento do DFA tem como base a rede de água existente na planta, com os pontos de consumo e de geração de efluentes devidamente especificados, bem como as vazões e as concentrações das correntes aquosas presentes. Estas informações são levantadas através do balanço hídrico do processo. O balanço hídrico propicia uma visão macro das entradas e das saídas de água em cada ponto de consumo da planta, permitindo a compreensão do fluxo da água desde as fontes abastecedoras até o destino final dos efluentes gerados. Portanto, trata-se de uma poderosa ferramenta de gerenciamento do consumo de água e da geração de efluentes.

Entretanto, existe uma série de fatores que dificultam a representação do balanço hídrico, sobretudo quando a indústria estudada for muito antiga. Indústrias projetadas há muito tempo, quando não havia grande preocupação em relação aos recursos naturais e a água era considerada um recurso inesgotável, quase não possuem instrumentos de medição e de controle de vazão instalados nas suas tubulações de água. O alto custo de instrumentação na época em que o projeto destas plantas foi concebido e a mentalidade em considerar a água como a última das prioridades de medição fez com que apenas as vazões consideradas mais importantes fossem medidas, como de matérias-primas, de produtos e de subprodutos de maior valor. Deste modo, as vazões medidas tornam-se insuficientes para representar o balanço hídrico da planta. Para superar esta dificuldade, os dados de vazão faltantes são frequentemente obtidos via medidores portáteis, dados de projeto, balanços de massa, estimativas de especialistas das áreas, simulações, etc (FONTANA et al., 2004).

Ainda que uma planta industrial possua instrumentos de medição em suas tubulações de água, as medidas das variáveis estão bastante sujeitas a erros de natureza aleatória, que podem ocorrer em virtude de instrumentos não calibrados, de leituras fora da faixa de uso do instrumento, de mau estado de conservação dos instrumentos e/ou de seus acessórios, de erros de transmissão do sinal, de má instalação do instrumento, etc. A qualidade dos resultados do balanço hídrico depende da qualidade da informação das variáveis mapeadas, ou seja, do grau de confiança do meio pelo qual elas foram obtidas. A coerência das equações de

balanço de massa da área ou da unidade de interesse também possui papel de extrema importância para a obtenção de um balanço hídrico consistente.

Sendo assim, os balanços hídricos geralmente apresentam um desvio diferente de zero, indicando o não fechamento dos balanços de massa, mesmo sendo feito um grande esforço para melhorar a confiabilidade das informações coletadas. Desta forma, a reconciliação de dados é uma ferramenta bastante usada para obter desvio nulo e também para detectar erros grosseiros (FONTANA et al., 2004). O objetivo da reconciliação de dados é ajustar estatisticamente os dados coletados do processo que estão sujeitos somente a erros aleatórios. Erros de outras naturezas devem ser identificados e eliminados antes da reconciliação (POLLO, 2004).

A reconciliação dos dados do balanço hídrico minimiza a diferença entre as vazões mapeadas e as vazões reconciliadas de forma a encontrar um conjunto de valores de vazões com uma melhor consistência dos dados, fazendo “fechar” os balanços de massa. A reconciliação de dados é, portanto, um problema de otimização e sua formulação típica é expressa pela função objetivo a ser minimizada e pelas equações de restrição de igualdade, como balanços de massa, equações de distribuição e consumo dos diversos tipos de água, vapores e condensados entre as unidades e eventuais restrições do problema (FONTANA et al., 2004).

Como as variáveis mapeadas possuem diferentes graus de precisão, atribui-se um peso a cada uma delas que seja proporcional ao seu grau de confiabilidade e o problema é resolvido através do método dos mínimos quadrados ponderados. Desta forma, os ajustes são feitos de forma diferenciada para cada variável (POLLO, 2004).

Para um correto projeto de reuso e de sistema de tratamento dos efluentes finais, além do mapeamento das vazões, é necessário que todas as correntes aquosas envolvidas sejam caracterizadas adequadamente, analisando-se todos os parâmetros poluentes em laboratório. Esta etapa de caracterização deve ser a mais abrangente possível, em termos de períodos representativos das condições operacionais.

A realização de uma auditoria hídrica é uma medida de grande auxílio na construção de um balanço hídrico adequado. Ela é realizada por uma equipe multidisciplinar sob

a forma de visitas a todas as áreas da planta com o intuito de identificar, quantificar e caracterizar os pontos de consumo de água e de geração de efluentes para comparação com os dados de projeto, sendo possível verificar possíveis diferenças entre o consumo de água/vapor e a quantidade de efluentes gerados.

Estas diferenças podem ser provocadas devido a perdas por evaporação (em torres de resfriamento, por exemplo), por vazamentos (através de flanges de tubulações ou de válvulas, gaxetas, etc.) ou por alívios de vapor (para controle de pressão). Nos casos onde a água é uma das matérias-primas em operações de reação, sendo incorporada ao produto final, a quantidade de efluentes gerados também é inferior à quantidade de água consumida na operação. A figura abaixo mostra de forma ilustrativa e simplificada o balanço global de água numa fábrica.

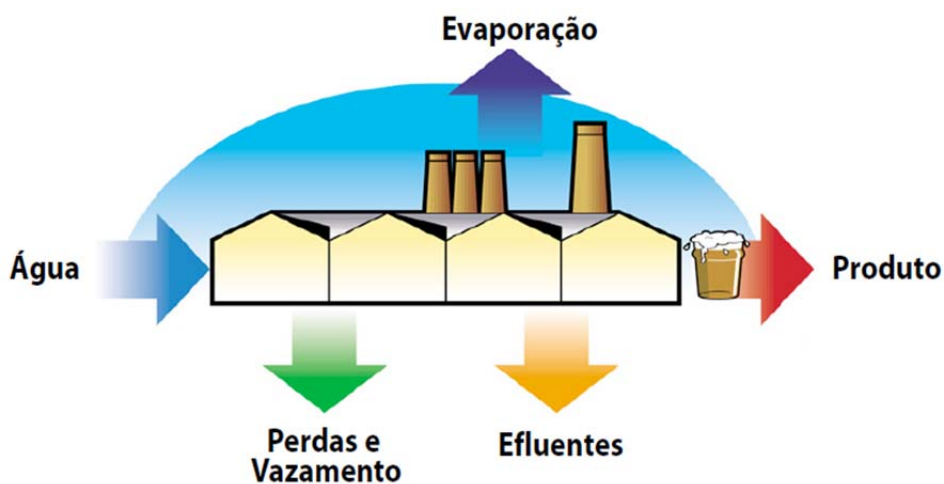


Figura 3.30: Balanço global de água numa fábrica (FIESP/CIESP).

A auditoria hídrica, portanto, auxilia na identificação de pontos de vazamento e de consumos excessivos de água ou de vapor em função de problemas operacionais ou de mau funcionamento de algum equipamento. Através dela, é possível também identificar desatualizações das informações referentes à rede de água, evidenciando a necessidade de um remapeamento da rede e da realização de um novo balanço hídrico, a fim de adequá-lo às atuais condições de operação da planta.

3.5.2. Especificação dos Limites de Concentração

A segunda grande dificuldade apontada para a aplicação de metodologias de minimização do consumo de água se refere à identificação da mínima qualidade aceitável da água de alimentação e de saída de cada operação. Respostas aceitáveis podem ser obtidas através da colaboração dos técnicos responsáveis pelas respectivas unidades. Isto, contudo, pode exigir que estes profissionais considerem situações não vivenciadas até então.

A qualidade da água é definida em função de suas características físicas, químicas, microbiológicas e radioativas. Para cada tipo de aplicação, o grau de qualidade exigido pode variar significativamente. Em indústrias alimentícias, farmacêuticas e de produtos de higiene pessoal, por exemplo, onde a água é incorporada como matéria-prima, exige-se a utilização de água com característica equivalente ou superior à da água utilizada para consumo humano, tendo-se como principal objetivo a proteção da saúde dos consumidores finais e a garantia da qualidade do produto final. Por outro lado, quando não existe contato da água com o produto final, esta geralmente pode apresentar um grau de qualidade inferior (SAUTCHÚK et al.).

Na Tabela 3.11, são apresentados os padrões de qualidade requeridos para a água em quatro exemplos de aplicações industriais. Pode-se observar que o grau de qualidade requerido para a água utilizada na forma de vapor é bastante superior à qualidade exigida quando ela é usada como fluido de resfriamento. A água aplicada no estado vapor como fonte de energia térmica deve ser previamente submetida a um rigoroso tratamento para remoção de sais dissolvidos, geralmente através de processo de desmineralização. Já a água de resfriamento requer tratamento mais simples, composto normalmente por etapas de clarificação, de filtração e de ajuste de alcalinidade.

A concentração máxima permissível de sais na água da caldeira depende diretamente da classe de pressão e da temperatura de operação da caldeira. Estes sais podem comprometer a integridade física dos equipamentos e das tubulações, uma vez que favorecem a ocorrência de processos corrosivos e a formação de depósitos, especialmente em superfícies onde há troca térmica, provocando incrustações.

Tabela 3.11: Padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e de geração de vapor.

Parâmetro	Água de Resfriamento	Geração de Vapor		
		Caldeira de Baixa Pressão (< 10 bar)	Caldeira de Média Pressão (10 a 50 bar)	Caldeira de Alta Pressão (> 50 bar)
Cloretos	500	*	*	*
Sólidos Dissolvidos Totais	500	700	500	200
Sólidos Suspensos Totais	100	10	50	0,5
Dureza	650	350	1	0,07
Alcalinidade	350	350	100	40
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0
DQO	75	5,0	5,0	1,0
DBO	25	-	-	-
Turbidez	50	-	-	-
Compostos Orgânicos	1,0	1,0	1,0	0,5
Nitrogênio Amoniacal	1,0	0,1	0,1	0,1
Fosfato	4,0	-	-	-
Sílica	50	30	10	0,7
Alumínio	0,1	5,0	0,1	0,01
Cálcio	50	*	0,4	0,01
Magnésio	0,5	*	0,25	0,01
Bicarbonato	24	170	120	48
Sulfato	200	*	*	*
Cobre	-	0,5	0,05	0,05
Zinco	-	*	0,01	0,01
Sulfeto de Hidrogênio	-	*	*	*
Oxigênio Dissolvido	-	2,5	0,007	0,0007

Obs.: Limites recomendados em mg/L, exceto para pH e turbidez. O pH é uma variável adimensional e a turbidez é expressa em unidades de UT.

* Aceito como recebido, caso os outros valores limites sejam atendidos.

Fonte: CROOK (apud SAUTCHÚK et al., p. 27)

As incrustações são altamente indesejáveis, pois formam uma película de baixa condutividade térmica nas paredes das tubulações de caldeiras e de outros tipos de trocador de calor, prejudicando a eficiência de troca térmica. A presença de sais de sódio e de sílica, em especial, exigem cuidados ainda maiores, pois suas incrustações são de extrema dificuldade de remoção.

A água captada de rios, barragens, lagoas, aquíferos subterrâneos ou oceanos normalmente possui impurezas que impedem o seu uso direto nos processos industriais. Para que seja possível se obter água dentro dos requisitos de qualidade exigidos para um determinado uso, é necessário aplicar técnicas de tratamento, que serão definidas com base nas características da água disponível e no padrão de qualidade exigido. Já existe uma base de dados bastante extensa relacionada às principais tecnologias de tratamento disponíveis, as quais são capazes de produzir água com os diversos níveis de qualidade exigidos (SAUTCHÚK et al.).

As características do efluente industrial, por sua vez, também estão intimamente ligadas com o tipo de indústria onde ele é gerado, bem como com o período de operação, com a matéria-prima, com os insumos utilizados, etc. Em muitos casos, o tratamento de efluentes pode ser realizado utilizando-se as mesmas tecnologias utilizadas para tratamento de água, mas muitas vezes é necessário lançar mão do uso de tecnologias específicas para a remoção de determinados contaminantes presentes nos efluentes. Dependendo do ramo de atividade da indústria, é necessário realizar caracterizações dos efluentes e ensaios de tratamento, tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto, para definição da melhor tecnologia de tratamento a ser empregada (SAUTCHÚK et al.).

As águas para uso industrial devem atender aos padrões exigidos, que são definidos de forma a evitar o comprometimento da qualidade do produto (caso haja contato dele com a água) e da integridade e eficiência dos equipamentos com os quais estas águas irão entrar em contato, mantendo a continuidade operacional do processo. As concentrações máximas de contaminantes devem ser especificadas considerando-se os seguintes fatores:

- Solubilidade máxima do contaminante no meio;
- Limite de corrosão dos materiais das tubulações e dos equipamentos;

- Limite de deposição;
- Mínima força motriz de transferência de massa nos equipamentos;
- Máxima concentração de entrada para os processos de tratamento.

Serão mostrados brevemente a seguir os principais parâmetros de caracterização de águas industriais e seus maiores impactos no sistema, nos quais devem ser baseados os limites de contaminantes especificados.

Principais Parâmetros que Limitam o Reuso de Correntes

Sólidos Totais

Sólidos totais é um parâmetro que exprime a quantidade de matéria que permanece como resíduo após evaporação à temperatura de 103 a 105°C. Os sólidos totais podem ser classificados como sólidos em suspensão ou como sólidos dissolvidos. Os sólidos suspensos são as impurezas que não se dissolvem na água, provocando turbidez, e são divididos em dois subgrupos: sólidos decantáveis (ou sedimentáveis) e sólidos coloidais (KRAEMER, 2009).

Os sólidos totais podem ainda ser classificados de acordo com a sua volatilidade a 600°C, sendo que os sólidos voláteis correspondem à fração orgânica, enquanto que os fixos correspondem à fração inorgânica.

A água processada em torres de resfriamento normalmente apresenta altas concentrações de sólidos suspensos devido aos grandes volumes de ar que são continuamente misturados à água, transferindo partículas. A evaporação da água ainda provoca o aumento da concentração de tais sólidos e dos íons dissolvidos na água, provocando precipitação de sais. Efluentes provenientes de purgas de clarificadores e de operações de retrolavagem de filtros também são bastante ricos em sólidos suspensos.

Altos teores de sólidos na água podem inviabilizar a produção de vapor devido aos danos provocados às caldeiras. Além disso, altas concentrações de sólidos dissolvidos aumentam a corrosividade do meio, exigindo o emprego de materiais mais resistentes e sofisticados.

Turbidez

A turbidez é uma característica adquirida devido à presença de sólidos suspensos, como partículas de argila, lodo, fragmentos de rochas, areia, óxidos metálicos, sílica, algas, resíduos industriais, vegetais e animais, etc. A presença de um grande número de microrganismos também pode provocar turbidez na água. O método mais empregado para medir a turbidez é o nefelométrico, que consiste na medição da luz que é dispersada (espalhada) ao atravessar uma amostra. Sua unidade de medida é unidade de turbidez nefelométrica (NTU) (RICHTER e NETTO, 1991 apud KRAEMER, 2009).

Orgânicos Estáveis

Orgânicos estáveis correspondem à matéria orgânica resistente à ação biológica ou química. A formação de espuma é o maior problema associado à presença destes compostos.

Orgânicos Degradáveis

A presença de matéria orgânica degradável pode gerar problemas como crescimento biológico, formação de espuma, odores e incrustações. O crescimento de algas e de microrganismos em sistemas de resfriamento pode provocar o surgimento de depósitos, entupindo linhas, válvulas e trocadores de calor (ELKIND, 2002). Nas águas de caldeira, a matéria orgânica provoca a formação de espumas, o que facilita o arraste de sólidos dissolvidos para o vapor. Em sistemas de desmineralização, a matéria orgânica causa o envenenamento das resinas de troca iônica.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) são os principais parâmetros utilizados para o monitoramento da concentração de orgânicos degradáveis em efluentes industriais e de águas de superfície, subterrâneas e potáveis.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio é determinada em termos da quantidade de oxigênio consumido na degradação da matéria orgânica presente na água por processos biológicos, enquanto que a Demanda Química de Oxigênio é a

quantidade de oxigênio requerida para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente. A DBO, portanto, exprime a quantidade de substâncias biodegradáveis presentes na água e a DQO a quantidade de substâncias tanto biodegradáveis quanto não biodegradáveis.

Dióxido de Carbono

Diversos tipos de gases são normalmente encontrados dissolvidos na água, os principais são o oxigênio e o dióxido de carbono. Estes gases provocam sérios problemas de corrosão aos equipamentos e tubulações constituídos de ferro e de ligas de cobre.

O dióxido de carbono, quando dissolvido na água, produz ácido carbônico (H_2CO_3). Este ácido, por sua vez, reduz o pH da água, tornando-a mais corrosiva, e ataca o ferro da tubulação, formando uma película protetora de carbonato ferroso ($FeCO_3$). Entretanto, reduções do pH dissolvem esta película, expondo novamente o material a um novo ataque (GUIMARÃES, 2006).

A corrosividade do dióxido de carbono é função direta de sua solubilidade na água. Fatores como pressão, temperatura, pH e composição da solução interferem na solubilidade deste gás.

Cloro

O cloro é bastante empregado como biocida no tratamento de água para uso industrial, sendo utilizado na forma líquida ou gasosa, porém, o cloro líquido é extremamente corrosivo. Além disso, metais como manganês ou cobre podem atuar como catalisadores nas reações de oxidação do cloro, aumentando sua agressividade (BYRNE, 1995 apud KRAEMER, 2009).

Sulfeto de Hidrogênio, Cloretos e Amônia

A presença destes compostos na água pode provocar corrosão sob tensão (stress corrosion cracking) em diversos tipos de materiais, até mesmo em aço inoxidável. Também há relatos de corrosão sob tensão provocada por outros compostos de

enxofre e de cloro e também por aminas. A corrosão sob tensão é causada pela ação de tensões mecânicas em meio corrosivo e é caracterizada pela formação de trincas, que se propagam e acarretam a ruptura do material. Esta espécie de corrosão é extremamente perigosa, pois nela praticamente não se observa perda de massa do material, como é comum em outros tipos de corrosão. As trincas inicialmente são microscópicas e, quando ficam visíveis, o processo já está muito adiantado. Desta forma, o material permanece com bom aspecto até a ocorrência da fratura (NACE, 2010; CRAIDY, 2009).

Além disso, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), especificamente, provoca ainda a corrosão por hidrogênio. A dissociação do H_2S na água produz hidrogênio atômico, que é adsorvido na superfície do metal, acumulando-se nas suas interfaces internas. O enxofre facilita a difusão do hidrogênio para o interior da liga. Quando uma quantidade razoável de hidrogênio atômico é acumulada, há formação de moléculas de H_2 , desenvolvendo pressão suficiente para provocar fraturas no material. (NACE, 2010; CRAIDY, 2009).

Alcalinidade

A alcalinidade é definida como a capacidade da água de neutralizar íons H^+ . Geralmente se deve à presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de metais, tais como cálcio, magnésio, sódio e potássio. A combinação destes compostos com cátions presentes na água pode resultar na formação de depósitos nas tubulações e nos equipamentos. Os bicarbonatos apresentam também a inconveniência de liberar dióxido de carbono quando submetidos a altas temperaturas, o que torna a água altamente corrosiva (TOMAR, 1999 apud KRAEMER, 2009).

Dureza Total

A dureza da água é expressa pelo seu teor de cálcio e de magnésio. Estes cátions reagem com ânions e formam precipitados insolúveis, como por exemplo, bicarbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e de magnésio. Sais de cálcio e de magnésio têm a tendência de se acumular em superfícies onde há troca de calor, causando incrustações, corrosão, perda da eficiência de troca térmica e rupturas por superaquecimento localizado em tubulações de caldeira (ELKIND, 2002).

Sílica

A sílica é encontrada em todo tipo de água natural, porém sua presença é indesejável porque ela se combina com metais (Ca, Mg e Al), formando incrustações de difícil remoção em superfícies de trocadores de calor, especialmente em caldeiras. O teor de sílica é expresso pela concentração de dióxido de silício (SiO_2) e sua solubilidade depende da temperatura e do pH do meio (TOMAR, 1999 apud KRAEMER, 2009).

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é proporcional à quantidade de íons dissociados na água. Este parâmetro deve ser monitorado, pois ele interfere no potencial de corrosão e de incrustação (KRAEMER, 2009).

Ferro e Fosfatos

O ferro e o fosfato são agentes causadores de incrustações. Os íons ferro podem ser provenientes da fonte de água (rios, poços, etc.) ou podem ser resultantes de algum processo corrosivo nos materiais das tubulações e/ou dos equipamentos em contato com a própria água (ELKIND, 2002). O íon ferroso (Fe^{2+}) pode ser oxidado a íon férrico (Fe^{3+}), menos solúvel, que reage facilmente com outros íons presentes e precipita. A presença de ferro não é desejável também devido aos problemas de envenenamento de resinas de troca iônica, causado principalmente pelos íons Fe^{3+} .

O fosfato, por sua vez, forma um sal de baixa solubilidade quando há presença de ferro ou de cálcio, formando incrustações. Outro problema relacionado aos fosfatos é o fato de serem nutrientes para algas e outros microrganismos, favorecendo a proliferação dos mesmos (ELKIND, 2002).

Potássio

O potássio é um nutriente e tem excelente solubilidade em água. Em sistemas com muitos ciclos, pode haver acúmulo de sais de potássio e, assim, causar problemas de crescimento biológico.

CAPÍTULO 4

A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

4.1. Apresentação

A indústria petroquímica é o setor mais expressivo e dinâmico da diversificada indústria química nacional. Ela pode ser definida como a parcela da indústria química responsável pela transformação de produtos originados do petróleo e/ou do gás natural em diversos bens de consumo e bens materiais, como plásticos, borrachas (ou elastômeros), fibras sintéticas, detergentes e fertilizantes. Seus produtos finais são, portanto, direcionados a uma enorme variedade de indústrias voltadas para o atendimento de grande parte das necessidades humanas básicas de consumo, como vestuário, habitação, transporte, alimentação, limpeza e saúde.

Sua grande importância dentro da sociedade moderna se deve, principalmente, à enorme oferta de materiais alternativos mais baratos e de melhor desempenho, que substituem materiais tradicionais como vidros, metais e fibras naturais. Na indústria automotiva, por exemplo, as peças metálicas vêm sendo progressivamente substituídas por componentes de plástico, mais leves e versáteis, tornando os veículos mais resistentes, seguros, silenciosos, confortáveis, baratos, eficientes energeticamente e menos poluentes.

4.2. Histórico Mundial

A indústria petroquímica tem origem norte-americana e seu crescimento ocorreu paralelamente ao desenvolvimento da indústria do petróleo. Alguns produtos da cadeia petroquímica já eram produzidos no final do século XIX a partir de matérias-primas derivadas do carvão e do álcool, mas foram as abundantes reservas de petróleo e de gás natural descobertas no início do século XX e a expansão das refinarias americanas que deslançaram esta indústria. Os produtos derivados do petróleo substituíram facilmente as matérias-primas tradicionais devido à

superioridade de suas reatividades e eficiências. Além da grande disponibilidade de matérias-primas de melhor qualidade, o desenvolvimento de tecnologias de refino do petróleo, como os processos de craqueamento térmico e catalítico, também criaram as condições para que a indústria petroquímica adquirisse seu perfil atual (ANDRADE et al., 1995).

A Segunda Guerra Mundial intensificou ainda mais o processo de crescimento da indústria petroquímica, sobretudo dentro do território europeu. O aumento da demanda de gasolina de alta octanagem para a aviação exigiu que as refinarias existentes ampliassem suas capacidades produtivas, gerando uma enorme quantidade excedente de outros hidrocarbonetos. Além disso, a necessidade de fornecimento de borracha sintética estimulou o desenvolvimento da produção, em larga escala, do benzeno, do estireno, do butadieno e da acrilonitrila. A guerra também foi responsável pela criação da demanda de produtos como o náilon para os paraquedas, o cumeno para gasolina de aviação e o polietileno para revestimento da fiação elétrica dos radares (ANDRADE et al., 1995).

O Japão iniciou suas atividades de produção petroquímica no final da década de 1960, enquanto que os países ricos em petróleo (Arábia Saudita, Irã, Canadá, Argélia e Noruega) e alguns países da América Latina implantaram suas primeiras plantas petroquímicas nos anos 70. Na América Latina, o surgimento da indústria petroquímica foi uma consequência das políticas de substituição de importações, tendo o Estado como o maior articulador e incentivador da sua implantação. Com a abertura comercial da economia, ocorrida na década de 90, as deficientes indústrias destes países foram expostas a uma agressiva competição internacional. O novo cenário de mercado evidenciou a baixa integração empresarial e as defasagens tecnológicas e de infraestrutura destas empresas (ANDRADE et al., 1995).

Os altos preços do petróleo decorrentes da crise de 1970, a recessão econômica mundial e o consequente excesso de capacidade instalada em indústrias do mundo inteiro afetaram diretamente a indústria petroquímica nesta década. Como consequência, iniciou-se nos anos 80 uma ampla reestruturação na petroquímica mundial, caracterizada por fusões e aquisições empresariais, pelo aumento da integração vertical e por reduções da diversificação de negócios dos grandes produtores (concentração de capacidades), os quais optaram por se desfazer de

determinados negócios e se manter apenas nos segmentos de maior vantagem competitiva (BASTOS, 2009).

O cenário atual da petroquímica mundial vem passando novamente por grandes mudanças estruturais, que envolvem o crescimento de fortes competidores asiáticos e do oriente médio, em detrimento dos Estados Unidos e da Europa. É recente o aparecimento efetivo dos países asiáticos, em especial da China, no cenário da petroquímica mundial. Tais países, de fato, atingiram elevadas capacidades em um curto espaço de tempo. Atualmente, a Ásia concentra 40% da produção mundial de petroquímicos básicos, seguida pela América do Norte (26%) e pela Europa (23%). A Ásia apresenta as maiores perspectivas de crescimento do mundo, com previsão de muitos investimentos e de grande aumento de demanda (BASTOS, 2009).

Projetos petroquímicos de grande visibilidade também estão sendo implantados no Oriente Médio. A região, cuja localização é privilegiada pela grande disponibilidade de matérias-primas de baixo custo (principalmente etano), ainda apresenta muitas outras unidades produtivas em perspectiva (GOMES, 2011). Grandes empresas petroquímicas mundiais, incluindo diversas chinesas, têm firmado contrato com empresas de petróleo do Oriente Médio para terem acesso às abundantes reservas de gás da região (BASTOS, 2009).

Ao longo da história da petroquímica, os países latino-americanos tiveram participação limitada. No Brasil, a expansão da indústria petroquímica sempre foi prejudicada, principalmente, pelo pequeno porte das empresas e pelos problemas de disponibilidade de matérias-primas. Contudo, estes obstáculos vêm sendo enfrentados através de processos de reestruturação da indústria e de novos investimentos que se baseiam em matérias-primas alternativas.

4.3. Histórico Nacional

O desenvolvimento da indústria petroquímica brasileira iniciou-se de forma significativa na década de 1970, com a inauguração do primeiro polo petroquímico, a Petroquímica União (PQU), em 1972. O empreendimento foi implantado em Mauá, São Paulo. Os anos que se seguiram até 1990 foram marcados pela expansão e descentralização da indústria e pela inauguração de mais dois grandes polos

nacionais, em 1978 e em 1982. O primeiro deles foi instalado em Camaçari, na Bahia, enquanto que o segundo em Triunfo, no Rio Grande do Sul (MONTENEGRO, 2002).

O Estado desempenhou papel central na implantação dos primeiros grandes empreendimentos petroquímicos nacionais, tendo como principal objetivo dotar o país de uma forte indústria de base e promover a autossuficiência brasileira em diversos derivados petroquímicos, garantindo assim a substituição das importações. O estabelecimento da indústria ocorreu através do modelo tripartite, no qual as joint-ventures formadas eram constituídas por: capital proveniente da companhia estatal brasileira de petróleo, Petrobras, através de sua subsidiária petroquímica, a Petroquisa (Petrobrás Química S.A.); capital de empresa sócia privada nacional e capital de sócio estrangeiro, normalmente através de fornecimento de tecnologia (HEMAIS et al, 2001).

A combinação dos esforços da iniciativa privada, interna e externa, e do governo criou condições para a instalação de indústrias de porte significativo. A implantação dos três polos petroquímicos tornou o país não apenas autossuficiente, como também exportador de petroquímicos. No entanto, em meados da década de 80, o setor petroquímico brasileiro entrou em período recessivo devido ao esgotamento da substituição de importações e da capacidade de endividamento do Estado (MONTENEGRO, 2002).

Além disso, o modelo tripartite adotado gerou uma estrutura pulverizada em um grande número de empresas, controladas por acionistas com interesses divergentes. Isto impediu o planejamento de médio e de longo prazo da indústria e, contrariando a tendência mundial, a integração do setor. Somente com a retirada do capital estatal, na década de 90, iniciou-se a reconfiguração do capital das principais empresas petroquímicas.

Na década de 90, o mercado brasileiro abriu-se novamente ao exterior, revelando uma indústria defasada tecnologicamente e despreparada para os padrões competitivos internacionais, o que exigiu uma profunda reestruturação industrial com o intuito de aumentar a competitividade das empresas perante o mercado. Apesar de instalados em polos petroquímicos integrados, os produtores nacionais não eram

integrados empresarialmente e tinham porte reduzido frente às gigantes companhias estrangeiras. A partir desta época, a indústria petroquímica nacional começou a sofrer forte influência do contexto internacional e passou por grandes modificações, que incluíram privatizações (desestatização), parcerias, fusões, etc. A privatização do setor petroquímico foi praticamente toda consolidada no período compreendido entre 1992 e 1996.

Desde o início das privatizações, o setor petroquímico brasileiro vem sofrendo grandes modificações, com destaque para a concentração de produtos ou de linhas de produção por grupo controlador. O maior exemplo é a Braskem, que foi criada em 2002 através da aquisição da central de matérias-primas do Polo Petroquímico de Camaçari, a Copene, pelo grupo Odebrecht-Mariani e que posteriormente entrou num processo de integração de ativos de primeira e de segunda geração, incluindo a aquisição da central de matérias-primas do Polo Petroquímico do Sul, a Copesul, e de indústrias de segunda geração dos polos do nordeste e do sul, como a: OPP, Nitrocarbono, Trikem, Proppet, Polialden, Politeno e Petroquímica Triunfo (GOMES et al., 2005; MONTENEGRO, 2002).

A Braskem ocupou em 2006 a 55ª posição no ranking das maiores empresas químicas mundiais por vendas. Em 2010, a empresa adquiriu a Quattor, fruto da união da: Petroquímica União; Unipar Divisão Química; Polietilenos União; Rio Polímeros e Suzano Petroquímica. Este fato proporcionou à Braskem a posição de maior empresa petroquímica das Américas em capacidade de resinas termoplásticas (polietileno, polipropileno e PVC), oitava no ranking global. A empresa atualmente é responsável por 40% da capacidade de produção dos três principais petroquímicos básicos do país (BRASKEM, 2012).

Além do mercado nacional, a Braskem pretende também aumentar sua participação no mercado internacional. A empresa deu os primeiros passos neste sentido em 2010, adquirindo ativos de polipropileno da Sunoco Chemical, 4º maior produtor desta resina nos EUA, e da Dow Chemical. A Companhia, que atualmente conta também com a participação acionária da Petrobras, possui 36 unidades industriais: 29 no Brasil (localizadas em Alagoas, na Bahia, no Rio Grande do Sul, no Rio de Janeiro e em São Paulo), 5 unidades localizadas nos Estados Unidos e 2 unidades na Alemanha (BRASKEM, 2012).

Os movimentos de fusões e de aquisições na petroquímica brasileira tiveram sua importância justificada pelos aumentos de integração vertical, de escala empresarial e de capacitação tecnológica. Entretanto, a concentração da produção foi frequentemente acompanhada pela repartição do controle das empresas em grupos com interesses heterogêneos. As intensas disputas de interesses entre acionistas restringem os investimentos e também a integração com empresas de outras gerações. Desta forma, as indústrias nacionais continuam muito aquém das empresas internacionais, tanto em nível de faturamento, quanto em capacitação tecnológica.

Adicionalmente aos problemas de controle acionário fragmentado das empresas e do baixo dinamismo empresarial, a indústria petroquímica nacional apresenta grandes deficiências relacionadas aos elevados custos de transporte e de matéria-prima. Os três polos petroquímicos nacionais, de São Paulo, de Camaçari e de Triunfo, utilizam nafta como matéria-prima, sendo que parte é produzida pela Petrobras (cerca de 70%) e parte é importada diretamente pelas centrais (cerca de 30%). Os altos preços da nafta têm levado o Brasil a procurar fontes alternativas de matéria-prima.

Neste sentido, um grupo de empresas (majoritariamente privadas) inaugurou em 2005 um grande empreendimento petroquímico em Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, diferenciado dos demais por utilizar como matéria-prima o etano e o propano do gás natural extraído pela Petrobras da Bacia de Campos. Além de possuir central de matérias-primas com custos inferiores, por ser uma unidade de craqueamento de gás em vez de nafta, a Rio Polímeros (RioPol) possui vantagem em relação às demais também do ponto de vista de integração, pois integra a primeira e a segunda geração petroquímica, produzindo eteno e polietilenos, e está localizada entre o principal mercado consumidor, em São Paulo, e as principais reservas de gás natural do país (GOMES et al., 2005). A Rio Polímeros foi incorporada à Braskem em 2010 através da aquisição da Quattor, então controladora da RioPol.

4.4. Cadeia Produtiva

A indústria petroquímica apresenta uma enorme complexidade devido à quantidade de produtos envolvidos. A Figura 4.1 contém um esquema simplificado desta indústria, mostrando as sequências para obtenção dos principais produtos petroquímicos. A cadeia petroquímica é estruturada, basicamente, da seguinte forma:

- **Produtos de Primeira Geração** – Também conhecidos como petroquímicos básicos, estes produtos constituem os blocos de construção a partir dos quais são obtidos os produtos restantes da cadeia, sendo divididos em dois grupos: as olefinas (eteno, propeno, butadieno, etc.) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). As olefinas leves costumam ser produzidas por dois processos: craqueamento a vapor (ou pirólise) ou craqueamento catalítico fluido. Já os aromáticos são geralmente obtidos a partir da reforma catalítica;
- **Produtos de Segunda Geração** – Produtos intermediários, formados a partir dos petroquímicos básicos e posteriormente encaminhados às indústrias transformadoras para geração dos produtos finais, ou de terceira geração. Os produtos de segunda geração são classificados segundo a aplicação principal à qual se destinam, como, por exemplo, os termoplásticos, as fibras sintéticas e os elastômeros sintéticos;
- **Produtos de Terceira Geração** – Produtos petroquímicos finais com aplicação em diversos segmentos, como o de embalagens, de construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo. São produzidos a partir dos produtos de segunda geração nas transformadoras, indústrias de capital intensivo providas de equipamentos responsáveis por processamentos mecânicos como sopro, injeção, extrusão, roto-moldagem, termo-formagem, etc.

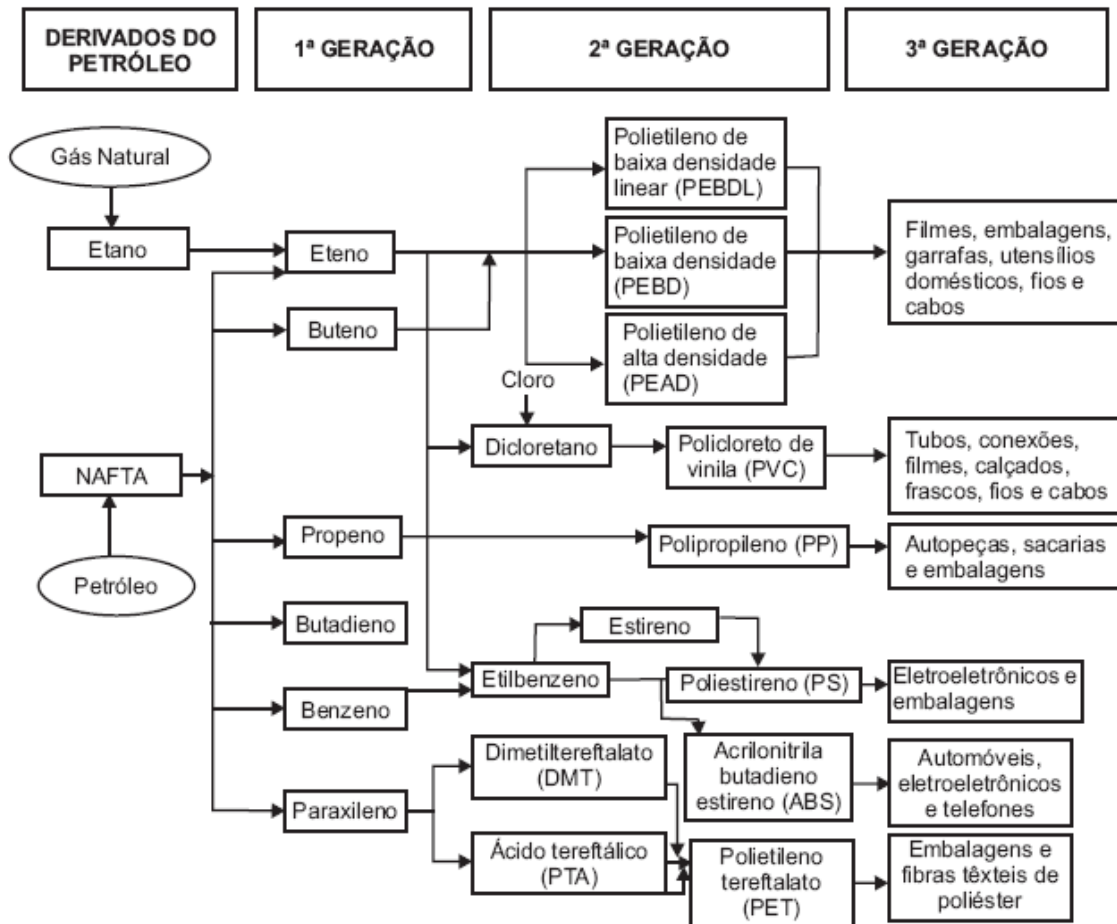


Figura 4.1: Cadeia de transformação dos principais produtos petroquímicos (GOMES et al., 2005).

4.5. Matérias-Primas

A indústria petroquímica utiliza como matérias-primas frações do petróleo e do gás natural, tais como: etano, nafta (faixa de destilação: 140°C a 220°C / C5 a C9-12) e, em menor escala, metano, GLP (propano e butano) e gasóleo (faixa de destilação: 250°C a 550°C). É válido notar, entretanto, que apenas 6% de todo o petróleo e do gás processados no mundo são usados pela indústria petroquímica, sendo o mercado de combustíveis o maior consumidor das frações do petróleo e do gás natural (BASTOS, 2009).

Cada matéria-prima apresenta um diferente perfil de rendimento dos petroquímicos básicos, conforme pode ser visto na Tabela 4.1. Portanto, a escolha da matéria-prima deve considerar, além dos aspectos relativos às disponibilidades e aos preços das mesmas, os produtos finais desejados.

Tabela 4.1: Perfis típicos de rendimento para diferentes matérias-primas.

Produtos	Matérias-Primas				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Eteno	77,8	42	40	33,6	26
Propeno	2,8	16,8	17,3	15,6	16,1
Butadieno	1,9	3	3,5	4,5	4,5
Benzeno	0,9	2,5	3	6,7	6
Tolueno	0,1	0,5	0,8	3,4	2,9
Xilenos	-	-	0,4	1,8	2,2
Outros	16,5	35,2	35	34,4	42,3

Obs.: Rendimentos em % mássica.

Fonte: CHAUVEL e LEFEBVRE (1989).

O etano, obtido do gás natural, proporciona menores custos operacionais quando comparado às demais matérias-primas, representando a matéria-prima básica do Oriente Médio e da América do Norte. Entretanto, este hidrocarboneto gera majoritariamente eteno, enquanto que a nafta é capaz de suprir também outras olefinas e os aromáticos. Além disso, a utilização do etano apresenta limitações quanto à localidade da indústria produtora devido às dificuldades de transporte do gás. Desta forma, a nafta tem sido uma excelente opção para as plantas com difícil acesso aos campos produtores de gás natural, sendo a principal matéria-prima da indústria petroquímica nacional, da Europa e do Japão (ANDRADE et al., 1995).

O mercado de produtos petroquímicos tem motivado a busca por soluções para os problemas de fornecimento de matérias-primas. Segundo Gomes (2011), existe uma diferença substancial no crescimento da demanda verificado entre os petroquímicos. Enquanto a demanda do eteno está apresentando crescimento em torno de 3% a.a., a do propeno possui crescimento atual de 5% a.a.

O autor ainda acrescenta que as frequentes alterações das demandas dos petroquímicos básicos podem incentivar a integração entre refino e petroquímica, já que as refinarias são importantes fornecedoras de matérias-primas. O arranjo de refino tem caráter flexível e pode ser ajustado de acordo com a qualidade do petróleo recebido e com as necessidades do mercado consumidor. Espera-se, por exemplo, que a demanda de produtos petroquímicos, sobretudo de plásticos, sofra

crescimento superior ao da demanda de combustíveis. A previsão de queda no mercado de combustíveis pode ser explicada pela forte tendência de utilização de biocombustíveis e de motores mais eficientes.

Observa-se, atualmente, um aumento do preço da nafta e do gás natural em consequência da escalada do preço do petróleo. Os preços elevados das matérias-primas petroquímicas convencionais vêm estimulando a utilização de fontes alternativas como, por exemplo, o etanol e a biomassa. Novos processos de biorrefino e de produção de petroquímicos vêm sendo estudados e implantados. Além das motivações econômicas, existe também um peso de caráter ambiental, uma vez que estas novas fontes de matérias-primas são renováveis.

4.6. Características e Fatores de Competitividade

A indústria petroquímica é delimitada pela indústria do petróleo, fornecedora de matérias-primas, e pelas diversas indústrias que convertem os produtos petroquímicos básicos em bens de consumo final ou em insumos para outras indústrias.

A competitividade da indústria petroquímica, sobretudo das empresas de primeira geração, é fortemente dependente da disponibilidade de matérias-primas, pois sem elas não é possível viabilizar as expansões de capacidade e atender às demandas do mercado.

A indústria petroquímica mundial se caracteriza, desde sua origem, pela elevada intensidade de capital, pela movimentação de grandes volumes de matérias-primas e pela expressiva economia de escala. Sua cadeia produtiva geralmente está estruturada de forma integrada, estando frequentemente organizada em polos. Com as centrais de matérias-primas próximas às unidades produtoras de segunda geração, pode-se obter consideráveis economias relacionadas ao transporte e ao armazenamento de produtos de primeira geração, cuja maioria é de natureza gasosa. As empresas de terceira geração, em contrapartida, recebem produtos que implicam em problemas de transporte significativamente menores, sendo muitas vezes mais conveniente estarem localizadas junto ao mercado consumidor.

Entretanto, o estreitamento das relações das empresas de segunda geração com seus clientes de terceira geração são interessantes no sentido de melhorar a visão de cadeia e de permitir tomadas de decisão que consideram as necessidades destes clientes, que refletem diretamente o mercado consumidor final. Em outras palavras, a aproximação das empresas com seus clientes (e também com os clientes de seus clientes) facilita o conhecimento do destino de seus produtos e o entendimento dos negócios que compõe a cadeia na qual estão inseridas.

A integração vertical é, portanto, imprescindível para a criação de indústrias petroquímicas competitivas porque ela promove grandes reduções dos custos de transação e também facilita a comunicação entre todos os segmentos. Além do grau de integração, da disponibilidade de matéria-prima e da facilidade de acesso ao mercado consumidor, fatores como escala de produção, capacitação tecnológica e custo da matéria-prima estão intimamente relacionados com a competitividade da indústria petroquímica.

A indústria petroquímica de primeira geração está baseada em tecnologias maduras, consolidadas há várias décadas e disponíveis para aquisição no mercado internacional. Os petroquímicos básicos, por serem rigorosamente padronizados, não abrem espaço para inovações de produto, somente para inovações tecnológicas em seus processos produtivos com a finalidade de reduzir custos, via ampliação de escalas e/ou de eficiência energética e material. Entretanto, o segmento de segunda geração permite a inserção de novos produtos e de novas aplicações para os produtos tradicionais através de mudanças nas suas propriedades físico-químicas (BASTOS, 2009). Tais novos produtos são, na realidade, formas modificadas dos polímeros já conhecidos, obtidos via incorporação de aditivos ou de outros polímeros ao composto original. Porém, estes produtos são capazes de abrir caminhos para novos mercados e oportunidades.

O desenvolvimento de produtos diferenciados de acordo com as exigências demandadas pelo mercado consumidor é uma excelente alternativa para evitar a estagnação da indústria petroquímica. Além disso, os novos produtos criados possuem maior valor agregado e promovem grande aumento da lucratividade da empresa produtora. Contudo, a diferenciação de produtos requer grande capacitação tecnológica e expressivos investimentos.

Com o intuito de alcançar lideranças de mercado, petroquímicas do mundo inteiro têm despendido grandes esforços. Tal conjunto de ações inclui incentivos às seguintes mudanças:

- Aumento da eficiência produtiva;
- Redução dos custos de produção;
- Aumento da escala de produção;
- Investimentos em capacitação tecnológica;
- Treinamentos da mão de obra;
- Concentração dos negócios de maior vantagem competitiva;
- Melhorias dos canais de distribuição;
- Intensificação da integração vertical;
- Formação de parcerias, complementando competências e atendendo aos objetivos específicos de todas as partes envolvidas;
- Fusões entre empresas e conseqüente aumento da escala empresarial;
- Atuações globalizadas voltadas ao mercado internacional;
- Busca pela ecoeficiência;
- Diferenciação de produtos.

4.7. O Futuro da Indústria Petroquímica Brasileira

O Brasil atualmente é um dos maiores produtores de óleo e gás entre as nações que não integram a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). A capacidade de refino não está deixando de acompanhar este crescimento. A Petrobras tem investido pesadamente na ampliação e na modernização do seu parque de refino, destacando-se a construção de novas refinarias em Pernambuco (Rnest), no Rio de Janeiro (Comperj), no Maranhão (Premium I) e no Ceará (Premium II), investimentos que prometem ampliar a capacidade de refino do país de 1,8 milhão para 3,2 milhões de barris de petróleo por dia (BASTOS, 2009).

Apesar de ter alcançado a autossuficiência de petróleo, o Brasil ainda precisa importar 30% da nafta que consome. Isto se deve às limitações técnicas e econômicas impostas pelo petróleo nacional, composto por mais de 80% de frações pesadas. Além disso, a nafta muitas vezes é priorizada para a produção de gasolina, o que limita a produção de petroquímicos básicos. Por estes motivos, todos os projetos recentes da indústria petroquímica brasileira contemplam a utilização de matérias-primas alternativas à nafta.

O Polo Petroquímico do Rio de Janeiro (representado pela Rio Polímeros, que atualmente é controlada pela Braskem), em operação desde 2005, utiliza etano como matéria-prima. Além disso, a Braskem apresentou interesse em instalar um polo gás-químico na fronteira com a Bolívia, sendo que uma parte do empreendimento estaria localizada em Puerto Suarez (Bolívia) e outra em Corumbá (Brasil). Neste polo, seriam produzidos polietilenos a partir do etano e do propano do gás natural da Bolívia, fornecido pela estatal *Yacimientos Petrolíferos Fiscales de Bolívia* (YPFB).

Entretanto, o projeto foi paralisado devido a incertezas políticas e a dificuldades de negociação do fornecimento do gás boliviano, provocando a saída da espanhola Repsol-YPF, que originalmente participaria do projeto. O governo boliviano pretende priorizar o uso do gás para o setor de energia elétrica e, por consequência, a parcela do gás disponibilizada parece não ser capaz de suprir a demanda de um polo gás-químico. Os altos custos dos investimentos para escoamento da produção pelo Oceano Pacífico também contribuem para postergar a realização do empreendimento (LIMA/COPPE/UFRJ, 2008).

Os citados projetos que incorporam o uso do gás natural como matéria-prima são extremamente válidos. Porém, dada a demanda esperada em longo prazo dos produtos petroquímicos, tais soluções são limitadas pela quantidade disponível da matéria-prima e pela pequena diversidade de produtos que podem ser produzidos a partir dela (GOMES et al., 2005).

Nos últimos anos, a demanda por produtos petroquímicos, principalmente os derivados de olefinas leves (eteno e propeno), sofreu um acentuado aumento. Estudos recentes mostram projeções bastante otimistas da demanda nacional e

mundial de petroquímicos, sugerindo a continuidade da fase de crescimento do mercado. Um estudo da ABIQUIM, realizado em 2007, prevê um expressivo crescimento do consumo de petroquímicos básicos no Brasil. A Tabela 4.2 contém os dados apresentados neste estudo.

Tabela 4.2: Previsão da demanda de petroquímicos básicos no Brasil (kt/a).

	2006	2010	2015	2020
Eteno				
Demanda	3448	3917	5170	6873
Oferta	3435	3710	5010	5010
Saldo	13	207	160	1863
Propeno				
Demanda	1918	2346	3325	4730
Oferta	1915	2483	3364	3364
Saldo	3	-137	-39	1366
Benzeno				
Demanda	743	916	1157	1474
Oferta	954	954	1562	1562
Saldo	-211	-38	-405	-88
P-Xileno				
Demanda	203	203	903	903
Oferta	71	430	765	765
Saldo	132	-227	138	138
Butadieno				
Demanda	282	347	444	563
Oferta	374	374	531	531
Saldo	-92	-27	-87	32

Fonte: ABIQUIM (2007).

O crescimento da demanda tem levado a um aumento da utilização da capacidade instalada das plantas petroquímicas nacionais. Desta forma, se não forem realizados novos investimentos para a ampliação da produção, em poucos anos será atingido o limite de utilização da capacidade instalada, tornando a oferta de produtos insuficiente e provocando aumento das importações (GOMES et al., 2005).

No entanto, alguns fatos novos poderão ser decisivos no percurso da indústria petroquímica nacional. O projeto do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) viabilizará o processamento do petróleo pesado da Bacia de Campos através do uso de tecnologia desenvolvida pelo Cenpes/Petrobras, consolidando o retorno da Petrobras ao setor petroquímico. Neste empreendimento, pretende-se:

- Integrar todas as etapas produtivas, desde o refino até a segunda geração;
- Maximizar o uso do petróleo pesado brasileiro, atualmente exportado a preços relativamente baixos;
- Maximizar a produção de petroquímicos básicos, que serão fornecidos às indústrias de segunda geração localizadas no próprio complexo.

As unidades de FCC Petroquímico do complexo serão as responsáveis pela viabilização do uso direto do petróleo pesado para geração de petroquímicos básicos, como eteno e propeno. O FCC convencional é um processo mundialmente difundido que aproveita cortes pesados provenientes do processo de destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), convertendo-os em frações mais leves, com grande predominância de nafta e de GLP. O FCC Petroquímico é uma variação do FCC convencional, cuja diferença está nas temperaturas de operação (mais elevadas) e nos catalisadores empregados (zeólita ZSM-5 em vez da zeólita Y). A vantagem do FCC Petroquímico em relação ao tradicional está na mudança de alvo promovida, uma vez que maximiza o rendimento de olefinas em relação aos produtos convencionais, permitindo a integração direta do refino com a petroquímica.

Outro fato impactante para a petroquímica nacional é a descoberta de enormes reservas de petróleo composto predominantemente por frações leves, que favorecem o rendimento da nafta, na camada pré-sal em águas profundas da Bacia de Santos, do Espírito Santo a Santa Catarina. Apesar dos altos investimentos necessários, relacionados aos custos de perfuração e de logística, estas reservas poderiam deslocar de forma significativa a posição do Brasil no ranking dos maiores produtores de petróleo e provocariam efeitos profundos na indústria petroquímica (BASTOS, 2009).

Atualmente, o Brasil tem reservas provadas de 15,7 bilhões de barris de petróleo, ocupando a 14^a posição no ranking mundial liderado pela Arábia Saudita, segundo dados da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Estimativas da COPPE/UFRJ apontam potencial de mais de 55 bilhões de barris nos próximos seis anos, com os quais o país subiria para a 8^a posição (NOGUEIRA, 2012).

Contudo, a exploração dos campos do pré-sal impõe uma série de desafios tecnológicos como: o desenvolvimento de materiais anticorrosivos para profundidades que variam de cinco mil a sete mil metros a partir do nível do mar; o aprimoramento das técnicas de perfuração para ultrapassar a espessa camada de sal e mais cinco quilômetros de rochas e o escoamento da produção, pois as plataformas ficam a cerca de 300 quilômetros da costa. Desde a descoberta das reservas do pré-sal, estes desafios vêm, aos poucos, sendo vencidos (NOGUEIRA, 2012).

4.8. Questões Ambientais

A produção da grande diversidade existente de produtos petroquímicos nas elevadas escalas usuais gera uma quantidade substancial de poluentes atmosféricos, hídricos e sólidos. Diversos compostos resultantes dos processos petroquímicos, tais como hidrocarbonetos poliaromáticos e heterocíclicos nitrogenados, são causadores de efeitos toxicológicos, acarretando sérios danos à saúde do ser humano e de outras espécies vivas (BENITO-ALCÁZAR et al., 2010).

A indústria petroquímica surgiu num momento em que não havia grandes preocupações com o meio ambiente, com os impactos causados pelas atividades industriais e com o uso indiscriminado dos recursos naturais. A partir da década de 1970, entretanto, começaram a surgir as primeiras leis de proteção ambiental, que estabeleceram limites de emissão de poluentes, meios de cobrança pelo consumo dos recursos e punições para as agressões causadas à natureza, obrigando as indústrias a seguir os novos padrões de conduta.

Entretanto, apesar dos numerosos regulamentos postos em prática, a poluição causada pela indústria do petróleo e pela petroquímica ainda está entre os mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. Vazamentos e

emissões acidentais resultantes de anormalidades operacionais e o gerenciamento inadequado dos resíduos produzidos são apontados como as principais causas da poluição gerada pela indústria petroquímica. Um adequado gerenciamento dos recursos, instalações seguras e eficientes sistemas de controle de processos são, portanto, imprescindíveis em plantas petroquímicas.

A indústria petroquímica e o refino do petróleo são atividades intensivas em consumo de energia. A petroquímica responde por 30% do uso mundial de energia na indústria, dos quais mais da metade está associada ao uso do petróleo/gás natural como matéria-prima. Como consequência, a indústria petroquímica é responsável por 18% das emissões diretas de CO₂, sendo a terceira maior fonte industrial depois do segmento do ferro/aço e do cimento (BASTOS, 2009).

Na indústria petroquímica, as emissões gasosas são também provenientes de escapamentos de bombas, de válvulas, de tanques de armazenamento, de operações de enchimento e esvaziamento de equipamentos e de sistemas de tratamento de efluentes. Muitos dos compostos liberados para a atmosfera são tóxicos ou cancerígenos. Uma unidade típica de craqueamento de nafta libera anualmente 2.500 toneladas métricas de alcenos, como propileno e etileno, compostos perigosos devido à possibilidade de formarem óxidos extremamente tóxicos. Dentre os componentes cancerígenos possivelmente presentes em emissões gasosas da indústria petroquímica, encontram-se: o benzeno; o butadieno; o 1,2-dicloroetano e o cloreto de vinila. Equipamentos como caldeiras, fornos, tochas e regeneradores de catalisador liberam material particulado, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio e de enxofre (THE WORLD BANK GROUP, 1999).

A liberação de compostos orgânicos voláteis (COVs) em plantas petroquímicas depende do tipo de processo, das matérias-primas e das condições climáticas. Emissões de COVs normalmente incluem: acetaldeído; acetona; benzeno; tolueno; tricloroetileno; triclorotolueno e xileno. Uma unidade de craqueamento de nafta, por exemplo, emite entre 0,6 e 10 kg de COVs por tonelada métrica de etileno produzido, enquanto que em plantas de cloreto de vinila e de SBR, as emissões de COVs estão na faixa de 0,02 a 2,5 kg e de 3 a 10 kg, respectivamente, por tonelada métrica de produto (THE WORLD BANK GROUP, 1999).

Petroquímicas também geram significativas quantidades de resíduos sólidos e de lodo, sendo muitos dos quais perigosos devido à presença de compostos orgânicos tóxicos e de metais pesados. Dentre os compostos comumente encontrados em resíduos petroquímicos, podem ser citados o(a): acetaldeído; acetonitrila; cloreto de benzila; tetracloreto de carbono; cumeno; anidrido ftálico; nitrobenzeno; tolueno diisocianato; tricloroetano; tricloroetileno; tetracloroetileno; anilina; clorobenzenos; dimetil-hidrazina; dibrometo de etileno; tolueno diamina; epicloridrina; cloreto de etila; dicloreto de etileno e cloreto de vinila (THE WORLD BANK GROUP, 1999).

Os produtos petroquímicos, principalmente os plásticos, são responsáveis também por impactos ambientais relacionados ao seu descarte inadequado. No entanto, a durabilidade e a facilidade de limpeza destes materiais abrem oportunidades promissoras de reaproveitamento, permitindo a redução dos volumes descartados.

Quanto à geração de efluentes líquidos pela indústria petroquímica, a maior parte é proveniente da condensação de vapores, de purgas de torres de resfriamento e do carreamento de produtos derramados por águas pluviais. Estes efluentes normalmente contêm altos teores de matéria orgânica, podendo incluir fenóis e benzenos, e de sólidos suspensos (THE WORLD BANK GROUP, 1999). A implantação de projetos de reuso de água pode ser bastante interessante nesta indústria, não somente para fins ambientais, como também econômicos. A redução dos custos relativos à captação de água e ao sistema de tratamento de efluentes pode ser bastante relevante para a indústria petroquímica, cuja competitividade está intimamente ligada aos custos operacionais.

Assim sendo, os altos preços das matérias-primas e dos insumos somados às restrições ambientais cada vez mais severas trouxeram à tona a preocupação com a eficiência energética e com o consumo material, dando lugar a um novo ciclo de inovações em uma indústria que parecia ter alcançado sua maturidade tecnológica (BASTOS, 2009).

Tem sido verificado, por exemplo, um acentuado crescimento do volume de investimentos em pesquisas para produção de petroquímicos a partir de rotas derivadas da biomassa e do etanol da cana de açúcar. No Brasil, a Braskem inaugurou em 2010 sua primeira planta de eteno e polietileno verdes, produzidos a partir do etanol. Outra alternativa promissora, porém em estágio tecnológico inferior,

é a gaseificação de resíduos, que, somada ao processo de Fischer-Tropsch, permite a produção de combustíveis de alta qualidade e também de produtos petroquímicos. No entanto, seu custo ainda é muito elevado e seu desempenho está muito abaixo do necessário para a utilização comercial em larga escala (GOMES, 2011).

4.9. Consumo de Água

Em virtude de suas propriedades físico-químicas, da sua relativa abundância e da facilidade de obtenção, a água é utilizada na indústria para os mais diversos fins. A indústria petroquímica é um dos setores que mais consomem água, sendo totalmente dependente dela para sua sobrevivência. Segundo Kraemer (2009), os dois sistemas que apresentam consumo intensivo de água em uma indústria petroquímica são o de resfriamento e o de produção de vapor para geração de energia térmica.

A Tabela 4.3 apresenta a distribuição do uso de água em diversas atividades industriais, obtida a partir de dados médios de consumo. As atividades destacadas em itálico pertencem ou estão associadas ao segmento petroquímico. Nota-se, de fato, a grande predominância do uso da água para fins de resfriamento nestes setores, constatando-se que não menos de 69% de toda água consumida é encaminhada para os sistemas de resfriamento. Diversas características da água justificam a grande aplicação deste recurso em operações de dissipação de calor, tais como: alto calor específico; baixa viscosidade; alta condutividade térmica e não-toxicidade.

As águas provenientes dos trocadores de calor, por não entrarem em contato direto com os materiais processados, apresentam características praticamente idênticas às anteriores ao uso. Por este motivo, tais correntes são frequentemente utilizadas num circuito fechado ou semiaberto, sendo continuamente utilizadas em trocas térmicas e resfriadas em torres de resfriamento para poderem ser utilizadas novamente.

Existem três tipos de sistema de resfriamento: sistema aberto; sistema semiaberto e sistema fechado. O sistema aberto consome quantidades significativamente maiores de água que os demais, pois não há nenhum tipo de reaproveitamento, toda água empregada no resfriamento é devolvida ao local de origem ou a outro meio receptor.

Tabela 4.3: Distribuição do consumo de água em atividades industriais.

Segmento Industrial	Distribuição do Consumo de Água (%)		
	Resfriamento sem Contato	Processos e Atividades Afins	Uso Sanitário e Outros
Carne enlatada	42	46	12
Abatimento e limpeza de aves	12	77	12
Laticínios	53	27	19
Frutas e vegetais enlatados	19	67	13
Frutas e vegetais congelados	19	72	8
Moagem de milho a úmido	36	63	1
Açúcar de cana-de-açúcar	30	69	1
Açúcar de beterraba	31	67	2
Bebidas maltadas	72	13	15
Indústria têxtil	57	37	6
Serrarias	58	36	6
Papel e celulose	18	80	1
Cloro e Álcalis	85	14	1
Gases Industriais	86	13	1
Pigmentos inorgânicos	41	58	1
Produtos químicos inorgânicos	83	16	1
<i>Materiais plásticos e resinas</i>	93	7	-
<i>Borracha sintética</i>	83	17	-
<i>Pneus</i>	81	16	3
<i>Fibras sintéticas</i>	69	30	1
Fibras orgânicas não celulósicas	94	6	-
<i>Tintas e pigmentos</i>	79	17	4
Produtos químicos orgânicos	91	9	1
<i>Fertilizantes nitrogenados</i>	92	8	-
<i>Fertilizantes fosfatados</i>	71	28	1
<i>Refinaria de petróleo</i>	95	5	-
Cimento	82	17	1
Aço	56	43	1
Fundição de ferro e aço	34	58	8
Cobre primário	52	46	2
Alumínio primário	72	26	2
Automóveis	28	69	3

Fonte: VAN DER LEEDEN et al. (1990).

No sistema de resfriamento semiaberto, a água de resfriamento não é descartada após ser utilizada em operações de troca de calor, sendo conduzida para uma torre de resfriamento e retornando a uma temperatura adequada para sua reutilização. Este sistema recebe uma corrente de água para repor as perdas verificadas durante o ciclo. O sistema em circuito fechado, por sua vez, são aqueles cuja água circulante pelos trocadores de calor é novamente resfriada através de troca térmica com outro fluido refrigerante, sem haver contato direto com o mesmo.

Dada a magnitude dos volumes de água envolvidos nas torres de resfriamento, incluindo as elevadas perdas por evaporação e os frequentes descartes de correntes de purga, estes equipamentos são comumente os maiores consumidores de água em plantas industriais. Na indústria petroquímica, este problema ainda é agravado em virtude das enormes escalas de produção. O item 4.10.1 abordará com mais detalhes estes equipamentos.

A Tabela 4.4 mostra a distribuição do consumo de água em um complexo petroquímico localizado no sudeste asiático, composto por uma refinaria e por 18 plantas petroquímicas produtoras de olefinas, de aromáticos e de resinas como polietileno e polipropileno. Estes dados confirmam o que foi afirmado anteriormente. As maiores consumidoras de água são as torres de resfriamento, onde é consumida cerca da metade da água total consumida em todo o complexo. As caldeiras são as segundas maiores consumidoras, utilizando 19% da água.

Tabela 4.4: Distribuição do consumo de água num complexo petroquímico.

Aplicação	Consumo (m³/h)	Consumo (%)
Alimentação de caldeiras	500	19
Alimentação de torres de resfriamento	1238	48
Unidades de processo	268	10
Lavagens e contra-lavagens	125	5
Obras e água de incêndio	290	11
Água potável	150	6
TOTAL	2571	100

Fonte: HIGGINS (1995).

4.10. Efluentes Gerados

A petroquímica é um dos setores industriais mais diversificados. Como a produção de águas residuais está relacionada aos processos químicos envolvidos, a grande diversidade dos processos de fabricação praticados pela indústria petroquímica torna imprescindível a caracterização dos efluentes gerados em cada planta industrial. De um modo geral, os efluentes costumam apresentar elevados teores de matéria orgânica, de sólidos dissolvidos e de sólidos suspensos. Os metais pesados, gases dissolvidos, poluentes biológicos e radioativos aparecem com menor intensidade nesses efluentes (MUSTAFA, 1998).

Os principais efluentes gerados pela indústria petroquímica podem ser classificados, basicamente, em cinco categorias:

- (1) Água utilizada como utilidade (para resfriamento ou aquecimento);
- (2) Drenagem de água residual do processo;
- (3) Água resultante de lavagens de equipamentos, filtros, pisos, etc;
- (4) Drenagem de água de chuva;
- (5) Esgotos sanitários.

A água proveniente dos sistemas de água de resfriamento e de vapor, efluente do tipo (1), representa uma porção significativa dos efluentes totais gerados e, por não entrarem em contato direto com as correntes de processo, apresentam pequenas alterações em relação à alimentação. As águas residuais do processo, efluente do tipo (2), em contrapartida, podem conter reagentes, produtos e subprodutos do processo, bem como outros insumos empregados, sendo altamente contaminadas. As águas resultantes de operações de lavagem, efluente do tipo (3), também podem apresentar matérias-primas ou produtos do processo. Suas características variam de acordo com o item sujeito à lavagem.

A drenagem de água de chuva, efluente do tipo (4), pode conter contaminantes derramados para o solo ou provenientes de vazamentos e/ou transbordamentos de equipamentos, água proveniente de drenagem da área de tanques de armazenamento e qualquer outro material coletado no sistema de drenagem. Já o

esgoto sanitário, efluente do tipo (5), constitui os efluentes dos sanitários, das torneiras, dos refeitórios e de outros locais da área administrativa.

Os efluentes podem também ser classificados em contínuos ou intermitentes, de acordo com o regime da operação geradora. Os efluentes contínuos são permanentemente gerados em condições normais de operação contínua, enquanto que os intermitentes são produzidos em operações batelada ou em condições eventuais de qualquer processo produtivo, como drenagens em paradas de operação, lavagens de equipamentos e de outros itens, regeneração de catalisador, testes hidrostáticos, etc. Em plantas petroquímicas de segunda geração, onde há grande predominância de reações de polimerização, os processos produtivos são normalmente realizados em regime batelada.

Mustafa (1998) fez um estudo de reuso de efluentes na Copene (atual Braskem), central de matérias-primas do Polo Petroquímico de Camaçari, cujos efluentes são divididos em dois tipos de acordo com sua composição: orgânicos e não contaminados (ou inorgânicos). Neste trabalho, que será mais bem discutido no item 4.11.2, o autor levantou os seguintes pontos de emissão de efluentes.

Efluentes não contaminados:

- Água de resfriamento de drenagens quentes [1];
- Purga de sistema de água de resfriamento [2];
- Vapor condensado em trocadores de calor e nas tubulações [3];
- Purga de sistema de geração de vapor [4];
- Efluente de regeneração de resina de troca iônica [5];
- Água de lavagem de filtros [6];
- Drenagem de amostradores de água desmineralizada [7];
- Drenagem de amostradores de água clarificada [8];
- Drenagens de equipamentos para manutenção [9];
- Vazamentos [10].

Efluentes orgânicos:

- Água de resfriamento de drenagens quentes [11];
- Água de resfriamento de amostradores [12];
- Vapor condensado em trocadores de calor e nas tubulações [13];
- Água de selagem de equipamentos rotativos [14];
- Drenagem de águas de processo [15];
- Drenagem de tanques [16];
- Drenagens de equipamentos para manutenção [17];
- Drenagem de teste hidrostático [18];
- Efluente de sistema de monitoramento de corrosão [19];
- Chuva coletada na área industrial [20];
- Esgoto sanitário [21];
- Vazamentos [22].

Todas as correntes de efluentes aquosos levantados por Mustafa foram submetidas a análises para caracterização quanto aos parâmetros mais relevantes. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados das caracterizações dos efluentes não contaminados e orgânicos, respectivamente, bem como seus contaminantes-chave e suas vazões. Os campos que não possuem valores são referentes aos parâmetros não analisados.

É válido notar que diversos efluentes de características inorgânicas podem ser encaminhados a qualquer um dos sistemas de efluentes. Porém, é preferível que estes efluentes sejam direcionados ao sistema inorgânico. Seguem adiante alguns comentários referentes às correntes de efluentes apontadas pelo autor.

Tabela 4.5: Resultados qualitativos e quantitativos dos efluentes não contaminados da Copene.

Parâmetros	Unidades	Efluentes									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	29	99	-	-	-	-	-	29	29	29
Alumínio	mg/L	0,4	0,8	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,4
Bactérias	col/mL	-	6000	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloretos	mg/L	29	194	0,35	0,35	135	-	0,017	29	29	29
Cloro livre	mg/L	0,6	0,5	-	-	-	-	-	0,6	0,6	0,6
Condutividade	µS/cm	171	1060	16	16	-	-	0,2	171	171	171
Cor	Hazen	7	-	-	-	-	-	-	7	7	7
DQO	mg/L	2	10	-	-	-	321	-	2	2	2
Dureza cálcio	mg/L CaCO ₃	38	169	-	-	107	-	< 1	38	38	38
Ferro total	mg/L	0,3	1,1	0,04	0,04	-	-	< 0,02	0,3	0,3	0,3
Fosfatos	mg/L	-	7,2	3	3	-	-	-	-	-	-
Matéria orgânica	mg/L	-	3,1	-	-	25	-	-	-	-	-
Óleos e graxas	mg/L	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	-	8,9	8,3	9,3	9,3	7,5	8,9	7,3	8,9	8,9	8,9
Sílica solúvel	mg/L	7	15	0,15	0,15	268	-	0,012	7	7	7
Sólidos suspensos	mg/L	2	20	-	-	-	-	-	2	2	2
Sólidos decantáveis	mg/L	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-
Turbidez	ut	2	19	-	-	-	-	-	2	2	2
Zinco	mg/L	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Contaminante-Chave	-	ND	SD/SS	ND	ND	SD	SS	ND	ND	ND	ND
Vazão	m ³ /h	96	92	16	71	50	49	17	6	4	21

Obs.: SD - Sólidos Dissolvidos / SS - Sólidos Suspesos / ND - Não Definido.

Fonte: Adaptado de MUSTAFA (1998).

Tabela 4.6: Resultados qualitativos e quantitativos dos efluentes orgânicos da Copene.

Parâmetros	Unidades	Efluentes											
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	99	29	-	99	-	-	-	29	99	-	-	29
Alumínio	mg/L	0,8	0,4	-	0,8	-	-	-	0,4	0,8	-	-	0,4
Amônia	mg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-
Bactérias	col/mL	6000	-	-	6000	-	-	-	-	6000	-	-	-
Benzeno	mg/L	-	-	-	-	231	231	231	-	-	-	-	-
Cloretos	mg/L	194	29	0,35	194	-	-	-	29	194	-	-	29
Cloro livre	mg/L	0,5	0,6	-	0,5	-	-	-	0,6	0,5	-	-	0,6
C9 aromáticos	mg/L	-	-	-	-	217	217	217	-	-	-	-	-
Condutividade	µS/cm	1060	171	16	1060	-	-	-	171	1060	-	-	171
Cor	Hazen	-	7	-	-	-	-	-	7	-	< 1	-	7
DQO	mg/L	15	2	-	15	-	-	-	2	15	-	40	2
Dureza cálcio	mg/L CaCO ₃	169	38	-	169	-	-	-	38	169	-	-	38
Etilbenzeno	mg/L	-	-	-	-	12	12	12	-	-	-	-	-
Fenóis	mg/L	-	-	-	-	20	20	20	-	-	-	-	-
Ferro total	mg/L	1,1	0,3	0,04	1,1	-	-	-	0,3	1,1	-	-	0,3
Fosfatos	mg/L	7,2	-	3,8	7,2	-	-	-	-	7,2	-	-	-
Não aromáticos	mg/L	-	-	-	-	159	159	159	-	-	-	-	-
Óleos e graxas	mg/L	< 5	-	-	< 5	116	116	116	-	< 5	-	4,7	-
pH	-	8,3	8,9	9,3	8,3	-	-	-	8,9	8,3	7	7,7	8,9
Sílica solúvel	mg/L	15	7	0,15	15	-	-	-	7	15	-	-	7
Sólidos suspensos	mg/L	20	2	-	20	-	-	-	2	20	-	-	2
Tolueno	mg/L	-	-	-	-	124	124	124	-	-	-	-	-
Turbidez	ut	19	2	-	19	-	-	-	2	19	< 1	-	2
Xilenos	mg/L	-	-	-	-	167	167	167	-	-	-	-	-
Zinco	mg/L	2,8	-	-	2,8	-	-	-	-	2,8	-	-	-
Contaminante-Chave	-	SD/SS	ND	ND	SD/SS	CO	CO	CO	ND	SD/SS	CO	ND	ND
Vazão	m ³ /h	142	38	53	42	71	8	29	19	20	24	18	52

Obs.: CO - Compostos Orgânicos / SD - Sólidos Dissolvidos / SS - Sólidos Suspensos / ND - Não Definido.

Fonte: Adaptado de MUSTAFA (1998).

Vapor Condensado em Trocadores de Calor e nas Tubulações

O vapor d'água é largamente empregado como fonte térmica em processos industriais. Para um maior aproveitamento da água utilizada e do potencial calorífico do vapor gerado, os sistemas de aquecimento são projetados de forma que o vapor seja totalmente condensado nos trocadores de calor, retornando em seguida às caldeiras do sistema de geração de vapor. Entretanto, em plantas cujos trocadores de calor consomem pequenas vazões de vapor e estão muito afastados do sistema de geração, o condensado pode ser drenado para qualquer sistema de efluentes próximo, orgânicos ou inorgânicos, pois apresenta características inorgânicas.

O vapor d'água pode ainda sofrer resfriamento durante seu transporte e condensar também nas tubulações. A condensação parcial do vapor gera fluxo bifásico, o que pode provocar golpes de aríete prejudiciais à integridade física das tubulações. Por este motivo, são instalados purgadores em diversos pontos, que descarregam quando há condensado acumulado em seu interior.

Purga de Sistema de Água de Resfriamento

Em sistemas de resfriamento semiabertos, a água proveniente dos trocadores de calor é encaminhada à torre de resfriamento para ser novamente resfriada. Na torre de resfriamento, uma grande quantidade de água é evaporada, o que provoca o aumento da concentração dos sais presentes na água circulante. De forma a evitar este aumento de concentração, parte da água circulante da torre deve ser removida (ou purgada), enquanto que água limpa é repostada ao sistema (água de make-up) de forma a suprir todas as perdas. Este efluente possui características inorgânicas e é uma das maiores drenagens da indústria petroquímica.

Purga de Sistema de Geração de Vapor

Assim como o sistema de água de resfriamento, o sistema de geração de vapor também necessita de purgas e de água de reposição para controlar o teor de sais dissolvidos que tendem a se acumular no circuito.

Drenagem de Águas de Processo

Toda água que entra em contato direto com as correntes de processo deve ser removida de forma a evitar a contaminação dos produtos finais. Devido à imiscibilidade e à diferença de densidade entre as fases orgânica e aquosa, a água costuma ser separada em botas de vasos de pressão. Este efluente possui características orgânicas, uma vez que entra em contato com os reagentes e produtos do processo.

Drenagem de Tanques e de Equipamentos para Manutenção

Os tanques de armazenamento de reagentes, de intermediários e de produtos, bem como outros equipamentos, podem conter água proveniente do processo. Esta água, por ser mais densa que a fase orgânica, pode ser drenada pelo fundo do equipamento. Assim como a água drenada do processo, este efluente possui características orgânicas devido ao contato com reagentes e produtos.

Água de Resfriamento de Drenagens Quentes

O despejo de efluentes quentes pode provocar a elevação da temperatura do corpo receptor, reduzindo o teor de oxigênio dissolvido e afetando a vida aquática. Além disso, altas temperaturas intensificam a volatilização de compostos orgânicos presentes nos efluentes, aumentando o nível de poluição e o risco de incêndio e de explosões na rede de coleta. Desta forma, toda corrente drenada com temperatura acima do limite recomendado deverá ser resfriada antes de ser enviada ao sistema de efluentes. Este resfriamento normalmente é realizado através da mistura com água, acarretando um aumento significativo do volume do efluente final.

Drenagem de Amostradores

Com o intuito de monitorar o processo, são coletadas amostras para análises físico-químicas. Estas amostras são descartadas posteriormente e, se possuírem características inorgânicas, são direcionadas ao sistema de efluentes mais próximo, enquanto que as amostras orgânicas devem ser encaminhadas obrigatoriamente ao sistema orgânico.

Água de Resfriamento de Amostradores

Para uma maior representatividade, todas as amostras devem ser coletadas após um resfriamento. Por este motivo, os pontos de coleta de amostra normalmente estão localizados após algum trocador de calor. Quando não é possível coletar a amostra fria, ela é resfriada externamente em um vaso atmosférico provido de serpentina com água de resfriamento. Após o resfriamento da amostra, a água de resfriamento, com características inorgânicas, é encaminhada ao sistema de efluentes mais próximo.

Água de Lavagem de Filtros

Tendo a função de reter impurezas presentes no meio, os filtros sofrem saturação ao longo de sua operação. De forma a recuperar sua eficiência operacional, é necessário remover os sólidos acumulados nos filtros através de retrolavagem (lavagem em contracorrente) com água. O efluente gerado nesta operação apresenta, portanto, grandes concentrações de sólidos.

Água de Selagem de Equipamentos Rotativos

Os selos mecânicos de equipamentos rotativos (bombas, compressores e turbinas) são dispositivos que têm o propósito de evitar que o fluido processado vaze para o meio externo através da região onde o eixo móvel atravessa o corpo do equipamento. O selo hidráulico, por sua vez, é responsável por resfriar e lubrificar o selo mecânico. A água de selagem é pressurizada e injetada entre o eixo e a carcaça do equipamento, sendo capaz também de impedir que o fluido de processo invada a câmara de selagem. O monitoramento das condições do fluido de selagem é essencial para a verificação da eficiência de vedação.

No entanto, é normal que ocorra um pequeno vazamento do líquido de selagem durante a operação e um conseqüente acúmulo do mesmo no interior do equipamento. Este produto acumulado é removido através de lavagem com água, gerando um efluente rico em compostos orgânicos.

Efluente de Regeneração de Resina de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são utilizadas em processos de desmineralização, tendo como função trocar os íons presentes no meio por H^+ ou OH^- , saturando-se após certo tempo. Normalmente, a regeneração das resinas que trocam cátions é realizada com ácido sulfúrico ou com ácido clorídrico e as que trocam ânions através de soda cáustica. Portanto, o efluente gerado apresenta grandes quantidades de sais e pH altamente ácido ou alcalino, que deve ser ajustado antes do descarte.

Efluente de Sistema de Monitoramento de Corrosão

A corrosão dos equipamentos de troca térmica e das tubulações da rede de distribuição de água de resfriamento pode ser evitada por meio da adição de produtos anticorrosivos à água. O monitoramento da taxa de corrosão é necessário para verificar a eficiência do tratamento químico adotado, sendo realizado através da inserção de tiras metálicas no fluxo de água e posterior determinação da perda de massa do material. A água circulante do sistema de monitoramento apresenta características inorgânicas e, por este motivo, pode ser encaminhada a qualquer um dos sistemas de efluentes.

Drenagem de Teste Hidrostático

O teste hidrostático é realizado antes da partida ou após eventuais paradas de unidades industriais ou até mesmo de equipamentos isolados. Este teste consiste na pressurização com água de equipamentos e tubulações previamente limpos, tendo como intuito verificar possíveis vazamentos. Após sua utilização, a água é drenada para qualquer sistema de efluentes.

Chuva Coletada na Área Industrial

As águas de chuvas coletadas nas áreas industriais devem ser encaminhadas à rede de efluentes orgânicos, uma vez que podem ter carregado produtos provenientes de vazamentos. Já as águas de chuvas coletadas na área administrativa, nas ruas e nos locais comprovadamente não poluídos podem ser

direcionadas a qualquer sistema de efluentes, sendo desejável o encaminhamento para o sistema não contaminado.

Vazamentos

Toda planta industrial apresenta diversos pontos de grande potencial de vazamento, como gaxetas, flanges e válvulas. Portanto, é necessário realizar inspeções de campo periodicamente de forma a identificar estes pontos.

Esgoto Sanitário

O esgoto sanitário constitui os efluentes dos sanitários, das torneiras, dos refeitórios e de outros locais da área administrativa. Os esgotos normalmente são coletados em um sistema independente das redes de efluentes industriais.

4.10.1. Efluente Gerado nas Torres de Resfriamento

As torres de resfriamento são capazes de processar enormes volumes de água e envolvem elevadas perdas por evaporação, por arraste de gotículas e por purgas. Estes equipamentos são os maiores consumidores de água da indústria petroquímica, cujas gigantes escalas de produção exigem deles capacidades ainda maiores que as usuais.

Após seu emprego como fluido de troca térmica, a água de resfriamento retorna às torres de resfriamento para serem resfriadas e poderem ser utilizadas novamente. As torres mais utilizadas são as do tipo “cross-flow”, de contato direto e de tiragem mecânica, onde um ventilador gera uma corrente de ar horizontal que entra em contato em fluxo cruzado com a água, que cai verticalmente. O resfriamento é promovido, principalmente, pela evaporação de parte da água, ocorrendo transferência do calor latente de vaporização da água ao ar atmosférico. A diferença de temperatura entre os fluidos (calor sensível) é responsável por uma pequena parcela do calor transferido, cerca de 10% do total. A água resfriada é coletada em uma bacia de onde retorna para o processo (ELKIND, 2002).

As perdas indesejáveis de água ocorrem de duas maneiras: por evaporação e por arraste. Aproximadamente 1% da água circulante é perdida por evaporação para cada 5,5°C de queda de temperatura através da torre. Além disso, perde-se cerca de 0,25% da água em circulação na forma de gotas arrastadas pelos ventiladores ou por ação lateral do vento (ELKIND, 2002).

A evaporação da água de resfriamento provoca um acúmulo de substâncias presentes na água, como sólidos suspensos e íons dissolvidos (carbonatos, silicatos, sulfatos, cloretos, etc.), provocando precipitações de sais. Altas concentrações de sólidos acarretam sérios problemas aos equipamentos e às tubulações por onde a água de resfriamento percorre. De forma a controlar a concentração de sólidos, parte da água circulante é removida (ou purgada), enquanto que adiciona-se água de reposição (ou água de make-up) à torre para suprir a água perdida através da purga, da evaporação e do arraste. A purga também é bastante conhecida pelo termo *blowdown*.

Problemas em Sistemas de Resfriamento

Corrosão

Os feixes tubulares dos trocadores de calor e as tubulações do sistema são confeccionados em materiais metálicos, estando altamente sujeitos a processos corrosivos. A corrosão reduz a eficiência de troca térmica dos trocadores de calor, causa vazamentos e reduz drasticamente a vida útil dos equipamentos e das tubulações. Toda água é naturalmente corrosiva, entretanto, alguns fatores podem interferir fortemente no potencial corrosivo da água, tais como: pH, teor de sólidos dissolvidos e suspensos, oxigênio dissolvido, temperatura e velocidade do fluxo (KRAEMER, 2009).

O aumento da corrosividade do meio pela elevação da quantidade de sais dissolvidos na água se deve ao aumento da condutividade elétrica. O aumento da temperatura, por sua vez, intensifica o processo corrosivo porque provoca aumento da taxa de corrosão do aço, sendo prática usual limitar a temperatura do sistema de resfriamento em 50°C. O combate à corrosão em sistemas de resfriamento é obtido

de forma eficiente apenas através da adição de produtos inibidores, que reagem quimicamente com o metal ou se adsorvem nas superfícies metálicas dos materiais, prevenindo o processo corrosivo sem afetar as trocas de calor. Dentre os inibidores mais frequentes, estão o polifosfato de sódio e o bicromato de sódio (ELKIND, 2002).

O pH da água de resfriamento é um indicador de corrosão e de incrustação, uma vez que o pH ácido favorece reações que provocam a corrosão e o pH alcalino favorece a formação e a precipitação de sais.

Incrustação

O aumento da concentração dos íons dissociados na água de resfriamento pode provocar a precipitação de alguns sais, caso seus limites de solubilidade sejam excedidos, levando à formação de depósitos e de incrustações. Os depósitos são caracterizados pelos precipitados fracamente aderidos às superfícies metálicas, enquanto que as incrustações são constituídas por materiais inorgânicos mais duros e aderentes, originados por um fenômeno de nucleação, onde ocorre a formação do primeiro cristal que desencadeia um processo de crescimento cristalino estável.

Ambos causam problemas ao sistema de resfriamento, tais como: obstrução das tubulações; aumento da queda de pressão da água de resfriamento nas tubulações e nos equipamentos, exigindo maior potência de bombeamento; redução da eficiência de troca térmica, devido à característica isolante dos depósitos e das incrustações; corrosão sob depósitos; redução da vida útil dos equipamentos e maior frequência nas paradas para limpeza do sistema, ocasionando perda de produção. Uma incrustação com 0,25 mm de espessura, por exemplo, é suficiente para reduzir o coeficiente de transferência de calor no trocador em até 80-90% (ELKIND, 2002).

Fatores como alta temperatura e pH alcalino diminuem a solubilidade de alguns sais, aumentando a tendência incrustante do sistema. Isto explica a tendência de formação de incrustações em superfícies quentes de trocadores de calor. Baixas velocidades de fluxo também favorecem a formação de incrustações, uma vez que permitem um maior tempo para nucleação e para crescimento dos cristais. Os

maiores agentes causadores de incrustações em sistemas de resfriamento são os carbonatos, os sulfatos, os silicatos e os sais de ferro, com destaque para o carbonato de cálcio e para os silicatos de cálcio e de magnésio.

O controle de depósitos e de incrustações pode ser feito através de tratamento químico, podendo ser de natureza ácida ou alcalina. No tratamento ácido, utiliza-se ácido sulfúrico (10%) para manter o pH na faixa de 6 a 7 e, assim, evitar a formação de incrustações. Entretanto, este tratamento apresenta o inconveniente de exigir o emprego de inibidores de corrosão devido à redução do pH. O tratamento alcalino, em contrapartida, não requer o uso de inibidores de corrosão, uma vez que faz uso de produtos que atuam impedindo a precipitação de sais incrustantes de cálcio e de magnésio. Os principais produtos químicos empregados no tratamento alcalino são os polifosfatos e os fosfonatos, cujos mecanismos de atuação são semelhantes. Ambos são adsorvidos na superfície dos cristais e distorcem seu crescimento, formando uma “lama fosfática” facilmente removida do sistema por meio de purgas (ELKIND, 2002).

Crescimento Microbiológico

As torres de resfriamento propiciam a proliferação de diversos microrganismos, como algas, bactérias e fungos. A facilidade de crescimento biológico se deve às faixas de temperatura e de pH nas quais estes equipamentos operam e também devido à presença de luz solar e de nutrientes, como matéria orgânica e sais inorgânicos.

Tais microrganismos causam uma série de problemas ao sistema, como: odores; poluição ambiental; formação de limo (depósito biológico) nas tubulações e nos trocadores de calor, restringindo o fluxo de água e agindo como isolantes de troca térmica; ataque à celulose da madeira pelos fungos, provocando o apodrecimento da estrutura e do enchimento das torres; corrosão sob depósito e corrosão do metal e do concreto devido ao crescimento de bactérias redutoras de sulfato, de enxofre e de ferro e também de bactérias nitrificantes e desnitrificantes (ELKIND, 2002).

O controle biológico é realizado através da adição de biocidas apropriados juntamente com a utilização de água de make-up de boa qualidade. O cloro e seus

compostos são os biocidas mais utilizados em sistemas de resfriamento. O biocida empregado deve propiciar um manuseio seguro, não podendo ser volátil, inflamável, muito menos explosivo. É imprescindível também que o mesmo possua um largo espectro de ação, atuando com eficiência sobre diferentes tipos de microrganismos, entretanto, sendo inócuo ao homem e a outros animais. De forma a evitar problemas com o tratamento do efluente gerado nos sistemas de resfriamento, é desejável ainda que o biocida possua alto grau de degradabilidade (ELKIND, 2002).

Características da Água de Reposição e da Água de Purga

A água para reposição de sistemas de resfriamento afeta diretamente a eficiência do sistema. Portanto, esta água deve passar por alguns processos de purificação para adequar sua qualidade e deve também receber os produtos químicos que têm como função evitar os problemas usualmente enfrentados em torres de resfriamento, como os inibidores de corrosão e de incrustação e os biocidas.

Assim sendo, a água de purga da torre de resfriamento possui alta concentração de sólidos, sendo caracterizada como inorgânica, e também apresenta em sua composição os produtos químicos de tratamento utilizados na torre, os quais dificultam ainda mais a reutilização deste efluente.

As impurezas dissolvidas na água são medidas em termos de ciclo de concentração, que é calculado pela razão entre a concentração de sólidos totais dissolvidos na água de resfriamento e a sua concentração na água de reposição. Este parâmetro de projeto é determinado com base nas características da água de reposição, pelos parâmetros operacionais, pelos materiais dos equipamentos e das tubulações do sistema e pelo tratamento de efluentes disponível, sendo utilizado para determinar a quantidade de água que deve ser purgada do sistema (POLLO, 2004).

O ideal em termos econômicos é utilizar altos ciclos de concentração, pois desta forma a taxa de purga é minimizada, reduzindo também o consumo de água, a geração de efluentes e a perda de produtos químicos pelo descarte. Contudo, este cenário só poderá ser adotado mediante o uso de água de reposição de boa qualidade, de forma a não permitir que o teor de sólidos na água circulante atinja níveis preocupantes.

4.11. Estudos de Minimização de Efluentes na Indústria Petroquímica

Conforme discutido, a indústria petroquímica é uma grande consumidora de água e geradora de efluentes contaminados. A gestão inadequada de efluentes perigosos da indústria petroquímica é capaz de provocar gravíssimos problemas ambientais. Apesar disso, foi constatada uma carência de estudos sistemáticos de minimização da geração de poluentes neste setor industrial. Dentre os estudos de minimização em plantas petroquímicas identificados, diversos recomendam técnicas para redução da geração de efluentes na fonte através da minimização do consumo de água, incluindo o reuso de correntes aquosas e/ou modificações no processo a fim de diminuir a demanda inerente de água. Porém, poucos deles fizeram uso de integração mássica, estando enquadrados neste grupo apenas os trabalhos de Mann e Liu (1999), de Zbontar e Glavic (2000) e de Amminudin et al. (2008). Assim sendo, na maioria dos estudos apresentados neste item, não foi possível garantir a obtenção da rede ótima global.

4.11.1. Estudos Sistemáticos

Mann e Liu (1999) aplicaram a Tecnologia Pinch e a otimização via programação matemática em diversos estudos de caso, tanto ilustrativos quanto reais de indústrias petroquímicas e de refinarias de petróleo. No estudo de caso de uma planta de um complexo petroquímico localizado em Taiwan, produtora de estireno, do terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (resina ABS) e do copolímero de estireno-acrilonitrila (resina SAN), os autores aplicaram a Tecnologia Pinch para a opção de máximo reuso e de regeneração com reuso, considerando inicialmente a presença de apenas um único contaminante (sólidos suspensos). Foram propostas diversas configurações de reuso de correntes aquosas, sendo que para a opção de máximo reuso foi possível reduzir aproximadamente 14% do consumo de água, enquanto que para a opção de regeneração com reuso, a maior redução ficou em torno de 17,5% em relação ao consumo inicial das operações consumidoras de água selecionadas para a aplicação da metodologia.

Após gerar as redes preliminares de água, Mann e Liu avaliaram a influência de outros parâmetros, tais como condutividade, pH e teor de cálcio, estabelecendo

restrições de reuso com a finalidade de facilitar a escolha do cenário mais adequado. As modificações propostas para a rede demandam investimentos de capital (tubulação, bombas, válvulas de controle, etc.) em torno de US\$ 53.590, porém apresentam uma economia anual de US\$ 292.200 e um tempo de retorno de no máximo 10 meses. Este estudo de caso será abordado com maior ênfase no capítulo 5, onde será aplicado o método do Diagrama de Fontes de Água de forma a comparar seus resultados com os obtidos através da Tecnologia Pinch.

Zbontar e Glavic estudaram tecnologias de minimização de efluentes através da redução de poluição na fonte num complexo que reúne uma refinaria e diversas plantas petroquímicas (produção de formaldeído, de metanol e de resinas sintéticas). Neste trabalho, foram identificadas as operações consumidoras de água e suas respectivas correntes aquosas, tanto os afluentes quanto os efluentes, para elaboração do balanço hídrico. As principais características destas correntes foram levantadas, como vazões, temperaturas, valores de pH e teores de poluentes.

A água do complexo é utilizada como água de processo (em colunas de esgotamento e de absorção e nas dessalgadoras de petróleo), como água de lavagem (de pisos e de equipamentos), como água de resfriamento e como água potável na área administrativa, sendo classificada de acordo com o tipo de consumo: água desmineralizada; água de superfície (*surface water*); água de resfriamento e água potável.

Utilizando as informações coletadas e um método sistemático baseado na Tecnologia Pinch, os autores identificaram possibilidades de reuso de correntes, com ou sem prévia regeneração. Foi recomendado, por exemplo, o reuso de uma corrente de natureza ácida, proveniente da produção de formaldeído, na produção de resina sintética. Porém, para viabilizar este reuso, o efluente ácido deve ser submetido a processo de neutralização.

Durante a proposta de reuso de correntes e a avaliação da necessidade de regeneração, os seguintes fatores foram considerados: segurança, temperatura e concentração dos contaminantes nas correntes, distância física entre as operações e corrosividade do meio.

A Tecnologia Pinch serviu apenas como base para a metodologia utilizada devido a algumas limitações deste método para o problema em questão. Para a aplicação da Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, é necessário que ocorra transferência de massa de uma corrente rica (mais concentrada) para uma corrente pobre (menos concentrada), com o objetivo de reduzir o nível de um dos contaminantes, o que não ocorre neste caso, pois a maior parte da água é utilizada no resfriamento de correntes e na lavagem de equipamentos e pisos. Além disso, este método não permite combinar de forma eficiente fatores importantes, como segurança, distâncias entre equipamentos e as temperaturas das correntes, e ainda apresenta restrições quanto ao número de contaminantes.

Após determinar as conexões possíveis entre efluentes e consumidores de água, os autores estimaram os custos de investimentos necessários, eventuais custos adicionais e a economia promovida pelas alterações propostas. O estudo apresentou como resultado a redução de 7% do consumo total de água no complexo e o prolongamento do tempo de residência dos efluentes finais no sistema de tratamento. O tempo de retorno dos custos de investimento do projeto proposto para as plantas petroquímicas é de 6 meses, com uma economia anual de US\$ 27.630. Já os investimentos propostos para a refinaria apresentaram tempo de retorno de apenas 11 dias e uma redução de US\$ 15.500 dos gastos anuais.

Amminudin et al., pesquisadores da PETRONAS, uma grande empresa estatal de Óleo e Gás da Malásia, iniciaram um estudo para identificar oportunidades promissoras e rentáveis de reuso de água. O estudo foi aplicado numa planta petroquímica da PETRONAS, que já possuía histórico de boas práticas no gerenciamento de água.

Devido às limitações dos métodos gráficos em problemas multicontaminantes, foi utilizada otimização via programação matemática neste trabalho. Considerou-se a existência de uma unidade de regeneração composta por sistemas de ultrafiltração por membrana e de osmose reversa. Os sistemas de tratamento foram escolhidos com base nas características dos efluentes da planta.

Inicialmente, foi feita a coleta dos dados de vazão e de concentração das correntes aquosas da planta. Para maior confiabilidade dos dados, foram utilizados os valores

médios das variáveis coletadas durante operações em condição normal. Estes dados foram extraídos do sistema de controle da planta e validados através de medições de campo. A equipe listou nove contaminantes principais, mas apenas cinco deles foram selecionados para o estudo. Os quatro restantes estavam presentes em quantidades irrelevantes e não prejudiciais para a planta.

A partir dos dados coletados, dos dados de projeto, dos cálculos de balanço de massa e das técnicas de reconciliação de dados, montou-se o balanço hídrico, tarefa que ocupou aproximadamente 70% do tempo do projeto. Os efluentes das operações em batelada também foram contabilizados neste balanço, como, por exemplo, o efluente proveniente da regeneração das resinas de troca iônica utilizadas na unidade de desmineralização. Uma vez finalizado, o balanço hídrico obtido foi utilizado como base para as etapas posteriores.

A otimização foi realizada em duas etapas. Na primeira, foram criadas duas estruturas base contendo possíveis conexões entre as fontes geradoras de efluentes e os consumidores de água. No primeiro caso base, todo o efluente da planta é enviado em conjunto para a regeneração (tratamento centralizado), enquanto que no segundo, os efluentes são separados em dois níveis de teor de poluentes e são enviados para sistemas distintos de tratamento (tratamento descentralizado). O efluente é tratado para ser reutilizado no processo. A partir destas estruturas base e utilizando um método de programação linear inteira mista (PLIM), foram geradas quatro estruturas ótimas que promovem um consumo mínimo de água fresca.

Na segunda etapa, as duas estruturas base e as quatro estruturas derivadas das bases foram individualmente submetidas à programação não linear (PNL), onde as variáveis de vazão e de concentração dos contaminantes foram otimizadas. Com a finalidade de eleger a estrutura ótima global, todas as estruturas em estudo foram analisadas sob aspectos econômicos e operacionais, como distâncias físicas, controlabilidade e recomendações de segurança.

Este projeto produziu alguns resultados promissores para a planta. O método de otimização utilizado permitiu a análise sistemática de todas as opções para a rede de água e pôde, assim, garantir a obtenção da solução ótima.

4.11.2. Estudos Não Sistemáticos

Dentre os estudos não sistemáticos de minimização de efluentes levantados, foi identificado um grande número de trabalhos desenvolvidos em parceria entre universidades e importantes indústrias petroquímicas brasileiras, indicando uma crescente preocupação nacional com a prática de tecnologias limpas e com o desenvolvimento sustentável. Estes trabalhos demonstraram que o compartilhamento de conhecimentos acadêmicos e de campo são extremamente interessantes no sentido de gerar soluções eficientes para a minimização do consumo de água e da geração de efluentes.

A grande maioria dos estudos propõe a reutilização de efluentes, identificando e avaliando possibilidades de reuso de correntes dentro do processo a partir dos padrões de qualidade das águas consumidas e das características dos efluentes.

Foram verificadas também diversas recomendações de modificações no processo, desde correções de ineficiências operacionais até oportunidades de mudança tecnológica ou de insumos, capazes de aumentar a eficiência do consumo de água. Encontram-se neste grupo os trabalhos apresentados por Santos e Miguel (2002) e por Perazzo et. al (2004), que propuseram diversas soluções alternativas que buscam a redução da demanda inerente de água nos processos de produção de polietileno e de compostos aromáticos, respectivamente. Alvez et al. (2006) mesclaram diferentes princípios para a minimização do consumo de água numa planta de polipropileno, combinando modificações no processo com técnicas de reuso de água.

Identificou-se também um grande número de trabalhos focados na redução de contaminantes no final do processo, fazendo uso de tratamentos de final de linha (*end of pipe*). A principal finalidade destes trabalhos é desenvolver sistemas de tratamento voltados para efluentes petroquímicos mais eficientes, destacando-se a combinação das técnicas de ultrafiltração por membranas com de osmose reversa, de forma a possibilitar o reuso dos efluentes tratados em outros pontos do processo. Tais trabalhos propõem tratamentos avançados de final de linha, entretanto, também contribuem com a minimização da geração de poluentes na fonte.

Serão apresentados a seguir todos os estudos de minimização levantados, divididos de acordo com a localização da planta estudada. O levantamento inclui estudos em plantas do Polo Petroquímico de Camaçari, do Polo Petroquímico do Sul e do Polo Petroquímico do ABC Paulista, bem como trabalhos realizados em plantas de outras localidades.

Estudos Desenvolvidos em Plantas do Polo Petroquímico de Camaçari

Mustafa (1998) propôs na sua dissertação de mestrado uma metodologia para implantação de um programa de minimização de efluentes numa indústria petroquímica, tendo como meta atingir o descarte zero. As etapas propostas para o programa incluíram: identificação, quantificação e qualificação de todos os efluentes gerados pelos processos (através de auditoria hídrica); eliminação de vazamentos e de desperdícios e melhorias em procedimentos operacionais e no processo (melhorias no gerenciamento hídrico e alterações no processo); reaproveitamento de água sem prévio condicionamento para uso menos nobre (reuso) e aplicação de processos de tratamento para purificação de efluentes, de forma que a água tratada pudesse ser reaproveitada em sua aplicação original ou para outro uso (regeneração com reuso e com reciclo).

Como estudo de caso, foi escolhida a antiga Companhia Petroquímica do Nordeste S.A. (Copene), localizada no Polo Petroquímico de Camaçari, por ser a maior geradora de efluentes líquidos deste complexo industrial e por sua diversidade de tipos de efluentes, sendo uma unidade bastante representativa deste setor industrial. A Copene foi adquirida pelo grupo Odebrecht-Mariani em 2001 e deu origem à Braskem em 2002. Atualmente, ela consiste na Unidade de Insumos Básicos (UNIB) da Braskem do Polo de Camaçari.

A Copene produz produtos petroquímicos de primeira geração, além de utilidades, como água, vapor, energia e combustível. Para produção de água, a fábrica possui sua própria Estação de Tratamento de Água (ETA), que produz água clarificada, filtrada, desmineralizada e potável, utilizada tanto para suprimento industrial interno, quanto para outras indústrias do polo. A planta processa e distribui cerca de 4.300 m³/h de água, sendo a principal fornecedora de água industrial do polo.

Aproximadamente metade desta vazão é proveniente da barragem do Joanes II, enquanto que a outra metade é extraída do aquífero São Sebastião. Do total que entra na planta, em torno de 60% sai na forma de vapor e água para as empresas a jusante, 20% sai na forma de vapor para a atmosfera, notadamente das torres de resfriamento da fábrica, e os restantes 20% saem na forma de efluentes para os sistemas orgânico e inorgânico, sendo enviados em seguida à Cetrel S.A., Central de Tratamento de Efluentes Líquidos, para tratamento e disposição final. (KIPERSTOK et al., 2003).

Após a conclusão da auditoria hídrica, foi definido para cada efluente identificado o melhor programa técnico e econômico de minimização (melhorias no gerenciamento, reuso, reciclo, etc.) e o sistema de água receptor mais adequado (água clarificada ou água desmineralizada). Esta análise foi realizada com base nas características de cada efluente, obtidas pela auditoria hídrica, e nas especificações requeridas para cada sistema de água receptor.

Foram identificadas 63 drenagens de efluentes não contaminados e 264 de efluentes orgânicos. Com o objetivo de facilitar a escolha dos programas de minimização, os efluentes totais foram agrupados em 11 correntes de efluentes não contaminados e em 14 correntes de efluentes orgânicos, de acordo com suas características físico-químicas. O sistema de água clarificada foi escolhido como receptor de efluentes, em função dos elevados custos de tratamento exigidos para aproveitamento dos efluentes como água desmineralizada, que possui qualidade superior à água clarificada. Os sistemas de água de resfriamento e de água de serviço industrial são os principais consumidores de água clarificada. De acordo com o levantamento qualitativo das correntes, os contaminantes chave selecionados são: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos.

Além das opções de reuso e de reciclo de águas residuais, também foram estudadas algumas modificações no processo a fim de minimizar a geração de efluentes, como: elevação dos ciclos de concentração dos sistemas de água de resfriamento; substituição do processo de troca iônica convencional por troca iônica com leito compacto; modificação do tipo de selagem de equipamentos rotativos e modificação do sistema de monitoramento de corrosão.

Através deste estudo, foi possível identificar e eliminar todos os vazamentos da planta e definir a sequência ideal de reutilização dos efluentes, de forma impedir a violação dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental. A auditoria hídrica realizada identificou um potencial de reuso direto de 140 m³/h, o que representa 15% do total gerado, enquanto que 41% (385 m³/h) do total necessitam passar por processos de tratamento para poderem ser reutilizados ou reciclados.

A Unidade de Insumos Básicos (UNIB) da Braskem do Polo de Camaçari já demonstrou diversas iniciativas próprias no sentido de minimizar sua geração de efluentes. A unidade vem desenvolvendo um amplo programa que visa ao uso racional dos recursos hídricos, o que resultou em dois projetos de pesquisa desenvolvidos em parceria com a Rede de Tecnologias Limpas (TECLIM) do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Bahia.

O primeiro dos projetos, denominado Braskem-Água, foi concluído em 2002 e teve como objetivo cadastrar todas as correntes aquosas da Braskem e elaborar o seu balanço hídrico, ferramenta que possibilitou a visualização de alternativas para minimização do consumo de água, incluindo o reuso e o reciclo de efluentes, e o entendimento da empresa no contexto do ciclo hídrico regional.

O segundo projeto ainda está em andamento, denominado Ecobraskem, e abrange duas linhas de pesquisa. Uma destas linhas tem como finalidade a otimização energética da empresa e a outra visa à consolidação e à atualização do balanço hídrico existente e à implementação de proposições resultantes das oportunidades definidas no projeto anterior.

No que diz respeito à otimização do uso da água, a metodologia adotada no projeto Ecobraskem inclui ações como o levantamento de restrições operacionais, de modo a verificar as possibilidades de reuso e/ou de reciclo e a busca por outras oportunidades de minimização da geração de efluentes e do consumo de água. Alguns dos estudos desenvolvidos pelo projeto apresentaram propostas consolidadas e resultados consideravelmente significativos em termos de benefícios econômicos e ambientais. Dentre estes, encontra-se o estudo de Oliveira-Esquerre et al. (2006), que avaliaram as possibilidades de reaproveitamento de águas residuais da unidade e propuseram o reuso da água acumulada na Bacia do

Complexo Básico (BCB) e na Barreira Hidráulica (BHP) para alimentação das torres de resfriamento, oportunidade identificada através do balanço hídrico.

A BCB faz parte do sistema de efluentes inorgânicos do polo e tem a função de acumular temporariamente estes efluentes (juntamente com as águas pluviais) durante as ocasiões de chuvas intensas, de forma a impedir que contaminantes transbordem para os cursos d'água da região. A BHP, por sua vez, foi projetada de forma a impedir que uma eventual contaminação das águas subterrâneas da região do polo atinja os aquíferos e os cursos d'água da região (recursos hídricos subterrâneos). Esta barreira consiste num conjunto de poços de extração e monitoramento, situados estrategicamente a jusante do complexo industrial de Camaçari, de modo a conter a propagação das plumas de contaminação para fora dos limites do polo. Uma vez na superfície, a água extraída dos poços é encaminhada para o sistema de efluentes orgânicos. O reuso da água da BHP requer uma análise detalhada quanto aos riscos potenciais referentes, especialmente à presença de organoclorados.

O reuso recomendado neste estudo representaria uma considerável redução do volume de água extraído dos mananciais atualmente utilizados, assim como do volume de efluentes enviado para o emissário submarino. É válido ressaltar que até mesmo pequenas reduções no consumo de água têm alta relevância para o balanço hídrico regional de uma empresa deste porte e características.

A parceria entre a Universidade e a Braskem, por sua vez, tem se mostrado benéfica para ambos os lados e tem permitido grandes avanços nos estudos de otimização e de controle ambiental na indústria devido à permanente troca de opiniões entre a cultura acadêmica e a da empresa.

Gonçalves (2001) desenvolveu um estudo de minimização de efluentes na antiga Polibrasil Resinas S.A., atualmente controlada pela Braskem, empresa produtora de polipropileno localizada no Polo Petroquímico de Camaçari. Este trabalho incluiu inicialmente o levantamento dos pontos de consumo de água e, conseqüentemente, de geração de efluentes. As correntes aquosas da planta foram caracterizadas, sendo analisados trinta e sete parâmetros. Foi realizada uma forte divulgação do

programa pela fábrica, conscientizando todos os funcionários quanto à importância da racionalização do uso da água e motivando-os a contribuir com ideias.

A autora afirmou que, para a implantação de um eficiente sistema de tratamento dos efluentes líquidos, é necessária uma prévia separação sistemática das correntes (segregação) e posterior seleção de tratamentos individualizados adequados às características de cada uma delas. Foi realizada também neste trabalho uma avaliação das oportunidades de reuso de efluentes, propondo-se o reuso de efluentes com baixo grau de contaminação em pontos do processo que não precisam ser alimentados com água completamente isenta de contaminantes.

Por fim, foi feito um estudo de viabilidade técnica e econômica das propostas apresentadas durante o desenvolvimento do trabalho. Este estudo rendeu diversas propostas promissoras que incluem alterações de procedimentos operacionais, modificações no processo, substituições tecnológicas e o reuso de efluentes, como por exemplo, o reuso de correntes não contaminadas como make-up da torre de resfriamento. Após a aprovação dos investimentos necessários, foi realizado um cronograma para implementação das propostas.

O estudo comprovou ser possível a redução de 30% dos efluentes gerados na planta somente através de modificações de baixo custo de implantação e elevado retorno, envolvendo apenas manutenções corretivas e mudanças nas práticas e nos procedimentos operacionais. Além disso, foi relatado que todas as oportunidades de reuso de água apresentam potencial de redução de efluentes da ordem de 40%.

No trabalho de Santos e Miguel (2002), foi aplicada uma metodologia para identificar oportunidades de minimização de efluentes na unidade de polietileno da antiga OPP Química S.A., atualmente pertencente à Braskem, localizada no Polo Petroquímico de Camaçari. Os efluentes gerados pela planta são coletados por cinco tipos de redes coletoras, de acordo com o tipo de efluente: orgânico; inorgânico; pluvial; pluvial contaminado e sanitário. Posteriormente, os efluentes são enviados à Cetrel para tratamento. As principais matérias-primas e utilidades do processo (eteno, buteno, água clarificada, água potável e vapor) eram supridos pela antiga Copene (atual UNIB da Braskem).

Os efluentes orgânicos são gerados em quase todas as áreas da planta, exceto na torre de resfriamento, subestações e ADRI (Área de Disposição de Resíduos Industriais), num total de 62 pontos. Antes de serem enviados à Cetrel, estes efluentes passam por um separador de óleo. Os efluentes inorgânicos são gerados apenas na torre de resfriamento e são descartados no riacho Bandeira, monitorado pela Cetrel.

Os efluentes pluviais são gerados pela água de chuva coletada dos telhados dos prédios e de áreas isentas de contato com produtos utilizados no processo industrial, sendo também direcionados para o riacho Bandeira. Os efluentes pluviais contaminados são gerados pela chuva coletada nas canaletas perimetrais de 10 áreas da planta e são integrados à rede de efluentes orgânicos. O efluente sanitário é gerado nos prédios, nos sanitários e no refeitório da fábrica e é enviado à Cetrel.

Baseado em estudos de casos, o projeto de minimização de efluentes da unidade de polietileno da OPP iniciou-se pela identificação das áreas e dos equipamentos do processo que recebem alimentação de água e que geram efluentes líquidos, tornando possível a atualização do balanço hídrico. Os funcionários foram incentivados a contribuir com ideias que visam à minimização da geração de efluentes. Para todas as sugestões recebidas pelo grupo de operação da planta, num total de vinte e duas, foi realizado um estudo de viabilidade técnica, operacional e econômica pelo corpo técnico da empresa. As ideias aprovadas geraram treze estudos de caso.

A grande maioria dos estudos de caso propôs modificações no processo que, de um modo geral, promovem um aumento da eficiência do consumo de água e evitam o seu desperdício e/ou a ocorrência de contaminações de correntes limpas devido ao contato desnecessário com correntes mais sujas. O estudo de caso 1, por exemplo, sugere a substituição da água alimentada à torre de resfriamento por uma água de melhor qualidade, de forma a reduzir a quantidade de purgas, reduzindo também a geração de efluente inorgânico.

O estudo de caso 3 apresenta a proposta de instalação de um sistema de resfriamento fechado para as zonas das extrusoras com uso de água desmineralizada a fim de evitar as frequentes incrustações ocasionadas pela alta concentração de sais da água de resfriamento utilizada no sistema original

(proveniente da torre de resfriamento) associada às altas temperaturas de operação. Estas incrustações reduzem a eficiência de troca térmica e resultam na necessidade de resfriamento adicional com uso de mangueiras, gerando elevadas quantidades de efluentes orgânicos.

O quarto estudo de caso aconselha a substituição do controle manual de nível dos tanques de água de transporte hidráulico por um sistema de controle automático, evitando transbordamentos de água clarificada e a consequente geração de efluentes orgânicos. Já o sexto estudo de caso sugere a substituição das gaxetas de teflon do sistema de selagem das bombas de água por gaxetas pastosas injetáveis, que não necessitam de sistema de lubrificação e de resfriamento por gotejamento. Nas gaxetas originais, o pequeno gotejamento transformava-se em um vazamento devido ao desgaste e ao ressecamento do material com o tempo.

O estudo de caso 8 recomenda a construção de uma mureta isolando a bacia de efluentes orgânicos do terreno circunvizinho, evitando assim a entrada de água das chuvas e reduzindo 80 m³ de efluente orgânico gerado por mês. O décimo estudo de caso propõe a substituição das lavagens dos silos por sopragem com ar seguida da coleta dos resíduos. O próximo caso chama atenção para a necessidade de correção da sintonia do controlador de nível do vaso de selagem da tocha da planta, o que evitaria os frequentes transbordamentos. O estudo de caso 12 propõe a aquisição de máquina de água pressurizada do tipo lava-jato para a lavagem dos pisos da área industrial. Segundo o autor, embora a lavagem com água pressurizada gaste maior quantidade de água, esta substituição reduziria o total de água consumido nestas operações devido à redução da frequência e do tempo de lavagem, já que a água pressurizada desloca mais facilmente os resíduos.

Foi constatado ser possível reduzir 80% dos efluentes líquidos gerados com a implementação de todas as propostas. Inicialmente, foram implementadas as soluções que demonstravam maior simplicidade e menor nível de investimento, obtendo-se como resultado uma redução da geração de efluentes e uma melhoria da qualidade da composição do efluente orgânico. O programa também apresentou como benefício o aumento da consciência ambiental dos funcionários da empresa com relação ao uso racional da água.

Estudos Desenvolvidos em Plantas do Polo Petroquímico do Sul

Pollo (2004) aplicou procedimentos para minimização do consumo de água num estudo de caso na Unidade de Tratamento de Água da Companhia Petroquímica do Sul (antiga Copesul, pertencendo atualmente à Braskem), empresa que opera a central de matérias-primas do Polo Petroquímico do Sul, em Triunfo, no Rio Grande do Sul.

O trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira, realizou-se um balanço hídrico da unidade a partir de dados de vazão das correntes aquosas da planta, levantados através de um sistema de registros de dados instantâneos (usando-se as médias anuais), de medições em campo por equipamento portátil de ultrassom e, finalmente, por fechamento do balanço material. Em algumas tubulações não foi possível realizar as medições de vazão por aparelho de ultrassom devido a problemas de incrustação ou à existência de diâmetro superior ao limite máximo permitido pelo aparelho. O balanço hídrico não foi satisfeito utilizando-se apenas os dados de vazão coletados do sistema de registro. Isto explica a necessidade de se levantar as vazões por outros meios.

Foram constatadas divergências entre os valores do sistema de registro e das folhas de dados. As especificações contidas nas folhas de dados devem ser seguidas rigorosamente e atualizadas sempre que necessário, para que se tenha um controle efetivo do processo e para evitar perdas de informação. Portanto, foi realizada uma verificação de todos os instrumentos de medição de vazão comprometidos no balanço.

Após esta verificação, foi realizada a aferição dos instrumentos que apresentaram discrepâncias. Alguns deles estavam com as tomadas de pressão obstruídas e foi necessária uma limpeza mecânica. Outros estavam mal instalados em relação à posição das tomadas de pressão. É válido ressaltar que os medidores de vazão que enviam informações ao sistema de registro, do tipo placa de orifício, operam através da medição da diferença de pressão produzida por uma constrição no escoamento. A vazão, por sua vez, é calculada a partir dos dados de pressão medidos.

Em contrapartida, os instrumentos de medição de vazão utilizados posteriormente em campo, do tipo ultrassom, são medidores que usam a velocidade do som como

meio auxiliar de medição e, quando usados corretamente, podem apresentar incerteza inferior a 3%. Porém, estes instrumentos não são adequados para medir vazão de fluidos que contêm partículas em suspensão. As tubulações onde não foi possível realizar medições por nenhum meio tiveram suas vazões determinadas através de balanços de massa.

Após o levantamento das vazões das correntes, fez-se um ajuste nos valores obtidos, utilizando um método de reconciliação de dados denominado projeção matricial. Este método ajusta os valores medidos e faz uma estimativa para os valores que não puderam ser obtidos. Através de operações matriciais, calculadas por meio de uma rotina no Matlab, foi possível estabelecer um balanço hídrico consistente do sistema.

A segunda etapa consistiu na identificação das possibilidades de reuso de efluentes e na caracterização físico-química das correntes com potencial de reaproveitamento, com o intuito de verificar a viabilidade da incorporação destes efluentes às correntes de água bruta ou de água clarificada. Nos casos onde isto não era possível, analisou-se a possibilidade de regeneração ou de diluição, de forma a permitir o reuso. Verificou-se que os efluentes das operações de lavagens e de enxágue de equipamentos são os que apresentam maior potencial de reuso.

Considerando adicionalmente o espaço físico, as distâncias entre as operações e os equipamentos existentes, foram sugeridas duas configurações onde há reuso de águas de lavagem e de enxágue de equipamentos. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, obtendo-se uma redução de 40 m³/h de água captada e uma economia total anual da ordem de R\$ 80.000. Entretanto, não foi realizada nenhuma estimativa dos custos de capital necessários para a implementação das modificações propostas.

A terceira etapa compreendeu a otimização do sistema de água de resfriamento. A corrente de purga da torre de resfriamento tem a função de controlar a quantidade de sais e de outras impurezas contidas na água de recirculação, evitando assim o aumento da corrosividade do meio, a precipitação de sais não solúveis e o crescimento biológico. A água purgada deve atender aos limites de concentração de contaminantes inorgânicos impostos pela legislação.

A água de make-up da torre serve para suprir as perdas de água por evaporação, respingos e purgas e é composta por água clarificada e por uma pequena fração de água de rejeito da osmose inversa. O reuso deste rejeito implica, porém, no acréscimo da concentração de sais na água de recirculação da torre. Não é interessante economicamente manter uma concentração muito alta de sais na água de resfriamento, pois o sistema necessitará de uma maior taxa de purga, o que implica em um aumento do consumo de água, da geração de efluentes e de perdas de produtos químicos pelo descarte. A otimização, portanto, deverá avaliar fatores como o custo de água de make-up, a vazão descartada da torre (purga), a qualidade do efluente descartado e a adição de produtos químicos na água de resfriamento.

Através de balanços de massa e de energia, calculou-se a taxa de evaporação da água em duas condições climáticas diferentes. Em seguida, o sistema de água de resfriamento foi simulado para diferentes porcentagens de água de rejeito da osmose inversa na água clarificada e para dois valores de limite de solubilidade do silicato de magnésio, composto que em altas concentrações pode precipitar e formar um depósito chamado “talco” ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_3$), cuja estrutura cristalina inibe a transferência de calor. A simulação forneceu como dados de saída as taxas de purga e de make-up, as concentrações de contaminantes na água de resfriamento e os custos com tratamento de efluentes.

Os resultados da simulação revelaram um fenômeno interessante: o custo total do tratamento de efluentes aumenta à medida que a porcentagem de recuperação do rejeito da osmose inversa diminui. Isto pode ser explicado pelo alto custo adicional gerado pelo envio do rejeito não reaproveitado da osmose inversa para o tratamento de efluentes, que supera a economia obtida pela diminuição da taxa de purga.

Pôde-se concluir que a composição química da água de make-up é de fundamental importância para a otimização do sistema, impactando diretamente nos ciclos de concentração e na taxa de purga. Foi constatada também a possibilidade de redução da taxa de purga em aproximadamente 20% do valor original. De um modo geral, as iniciativas de reuso de efluentes e de otimização do sistema de resfriamento conduziram a uma redução da demanda de água e da geração de efluentes, trazendo benefícios econômicos e ambientais para a unidade.

Kraemer (2009), trabalhando também em conjunto com a Unidade de Insumos Básicos (UNIB) da Braskem do Polo Petroquímico do Sul (antiga Copesul), apresentou na sua dissertação de mestrado um estudo de reaproveitamento das membranas de osmose inversa descartadas do processo de desmineralização de águas para o tratamento das correntes de purga das torres de resfriamento da unidade, permitindo o reuso destas correntes como água de make-up das torres. Para verificar a viabilidade de reuso destas membranas e das correntes de purga, foi construída junto à empresa uma unidade piloto.

As membranas de osmose inversa possuem um tempo de vida útil que varia de três a cinco anos, após este período as membranas são descartadas e substituídas por novas, gerando volumes de resíduos sólidos estocados em pátios industriais.

Os testes de bancada, realizados no Laboratório de Separação por Membranas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), avaliaram a eficiência de limpeza do efluente das torres de resfriamento pelas membranas de poliamida descartadas, procurando-se reproduzir condições idênticas ou similares às industriais. Os resultados foram bastante satisfatórios, pois se obteve um permeado com os mesmos padrões de qualidade da água de reposição (água clarificada), possibilitando o retorno da corrente de purga tratada à torre de resfriamento.

Em escala piloto, o efluente foi submetido a uma etapa de pré-tratamento convencional antes de ser enviado ao processo de osmose inversa, a fim de proteger as membranas contra eventuais partículas remanescentes. O sistema de pré-tratamento, composto por um filtro de areia pressurizado e por um filtro de cartuchos de polipropileno, foi escolhido devido à semelhança de suas condições operacionais com as condições do sistema de osmose inversa existente na planta. Foi empregado também um agente redutor para minimizar o teor de cloro livre na água, que é agressivo à membrana, e um agente anti-incrustante para diminuir a formação de sais insolúveis que precipitariam sobre a membrana.

Para a montagem da planta piloto, foi realizado um estudo a fim de garantir a melhor disposição dos equipamentos, das tubulações, dos instrumentos e dos acessórios. A unidade foi submetida a procedimentos de pré-operação e a diferentes modos de operação. Na etapa de passagem do efluente pela unidade piloto, observou-se que

o sistema apresentava problemas operacionais, visto que não foi possível operá-lo de maneira contínua, mesmo alterando-se determinados parâmetros e condições de operação.

Os resultados obtidos para o fluxo permeado e para a retenção salina foram, portanto, pouco conclusivos. Procurou-se, então, detectar os problemas existentes e descobrir suas causas. Posteriormente, foram propostas modificações para contornar os problemas operacionais detectados.

Todas as modificações sugeridas mostraram ser adequadas à continuidade do projeto. A implementação do projeto reduziria a quantidade de água captada e de resíduos sólidos estocados e elevaria o tempo de vida útil das membranas de osmose inversa.

Estudo Desenvolvido numa Planta do Polo Petroquímico do ABC Paulista

Pallerosi e Kerbauy desenvolveram um projeto que propõe o envio de água reutilizada ao Polo Petroquímico do ABC. O trabalho foi feito em parceria com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e com a Foz do Brasil, empresa de engenharia ambiental da Organização Odebrecht.

O polo é abastecido diariamente com um volume de água equivalente ao consumo diário de um município de aproximadamente 350 mil habitantes. A água recebida é utilizada para suprir as necessidades dos processos, destacando-se o uso no sistema de resfriamento e nas caldeiras. O projeto consiste na captação e no transporte do esgoto doméstico da região do ABC pela SABESP até a Estação de Tratamento de Esgotos do ABC (ETE ABC) e posterior abastecimento do esgoto tratado para fins industriais no polo petroquímico. Com eficiência de remoção de 90% dos poluentes orgânicos, o esgoto tratado na ETE ABC é considerado uma água de alto padrão de pureza para os processos industriais.

Trabalhos deste tipo são fundamentais para o ABC paulista, região de grande densidade demográfica, alto grau de urbanização e sujeita a sérias limitações no abastecimento de água. Este trabalho rendeu também intensos diálogos entre diferentes linhas teóricas que estudam tecnologias limpas e o meio ambiente.

Estudos Desenvolvidos em Outras Plantas

Perazzo et. al (2004) destacaram a escassez de estudos de minimização de efluentes em processos em batelada e propuseram novas práticas para redução de efluentes não contínuos numa unidade de produção de aromáticos. Segundo os autores, os procedimentos de partida e de parada de equipamentos da indústria petroquímica normalmente geram uma quantidade pontual significativa de efluentes. A parada de grande parte dos equipamentos requer, por exemplo, o emprego de água para lavagem.

Neste trabalho, os autores mapearam os maiores geradores de efluentes da planta, estimaram as vazões de água consumida e otimizaram a rede de água existente, considerando o reuso dos efluentes no processo e fazendo uso de tanques de armazenamento. Parte das ideias propostas foi aplicada na planta, resultando numa redução significativa na geração de efluentes.

Foi proposto que o refeedor da unidade resfriasse naturalmente antes da drenagem do condensado, evitando o uso de 192 m³ de água clarificada para resfriar o condensado antes do envio do mesmo às canaletas. Os autores também sugeriram a instalação de tanques de espera para receber o condensado frio e o reuso desta água nas torres de resfriamento, pois este condensado consiste numa água de boa qualidade, isenta de sais, por exemplo.

Para as colunas de separação, foram feitas as seguintes sugestões: redução do volume de água gasto na operação de lavagem; reutilização da água usada na lavagem de uma coluna na lavagem de outra (sob a condição dos contaminantes removidos serem compatíveis) e substituição dos testes hidrostáticos por pneumáticos. A aplicação dos novos procedimentos de lavagem levou a uma redução de cerca de 80% da água gasta nestas operações.

Em relação aos trocadores de calor, o reuso da água de resfriamento drenada durante as paradas é limitado pela sua grande quantidade de sais dissolvidos. Os autores sugeriram, então, o emprego da água de resfriamento na limpeza dos trocadores de calor via hidrojateamento.

Os desaeradores também geram efluentes quando são parados para manutenção (drenagem do equipamento) e no retorno da manutenção (quando é feita a lavagem química devido à oxidação das paredes). Os autores propuseram o reuso de toda água drenada e parte da água usada na lavagem nas torres de resfriamento, que são as maiores consumidoras de água na planta.

Além das medidas citadas, os autores ainda propuseram a priorização da varrição de pisos e a redução da frequência de lavagem de equipamentos e de pisos, que originalmente era semanal e passou a ser realizada apenas quando necessário. A adoção destes procedimentos promoveu uma redução de 90% da água consumida para este fim.

Alvez et al. (2006) estudaram um problema de alocação de fontes (água primária e efluentes) numa planta de polipropileno. Nesta indústria, a água fresca é consumida nos processos de extrusão, de peletização e de separação polímero/monômero (água desmineralizada), na área administrativa (água potável) e como utilidade nas torres de resfriamento (água industrial). A planta apresenta dois reatores contínuos de polimerização e utiliza catalisadores Ziegler-Natta. Com a finalidade de atender às restrições ambientais, todos os efluentes são enviados para tratamentos físicos e biológicos antes de serem descartados.

O problema foi decomposto em subsistemas de acordo com o tipo de abordagem empregada para a minimização do consumo de água: modificações no processo, regeneração com reuso e regeneração com reciclo. Como a maior parte da água utilizada na planta se destina à torre de resfriamento, propôs-se como modificação no processo a substituição do sistema de resfriamento existente por um sistema híbrido. Esta nova configuração reduz a reposição de água no sistema (água de make-up), pois minimiza as perdas por evaporação e por purga das torres.

Para a regeneração, foi proposto um processo fotoquímico capaz de remover todos os compostos orgânicos presentes nos efluentes. Este processo requer um tratamento prévio para remover os sólidos em suspensão, os quais, se estiverem presentes no reator fotoquímico, podem provocar a dispersão de luz e, conseqüentemente, a redução da eficiência do processo.

O trabalho de Alvez et al. obteve como resultado uma drástica redução do consumo de água e da consequente geração de efluentes, apresentando descarte quase zero. O consumo de água industrial foi reduzido em 100%, enquanto que o consumo de água desmineralizada e de água potável foi reduzido em 25%.

Galil e Rebhun (1992) lideraram um projeto num grande complexo petroquímico em Israel, cuja finalidade era desenvolver um sistema de tratamento inovador capaz de tratar adequadamente os efluentes e possibilitar o reuso dos mesmos no processo. O estudo pretendia desenvolver um sistema de controle para a vazão de efluentes a serem alimentados para o sistema de tratamento e melhorar as etapas de remoção de hidrocarbonetos que antecedem o tratamento biológico.

Segundo os autores, fatores como chuvas ou derramamentos podem causar grandes variações na vazão de efluentes, pois a coleta é feita através de drenagem aberta. A alimentação súbita de altas cargas ao sistema de tratamento prejudica sua eficiência. Para controlar a vazão alimentada ao sistema, foi proposto o encaminhamento dos efluentes da planta para um tanque de estocagem (tanque pulmão) e posterior envio de seu conteúdo ao sistema de tratamento de forma contínua.

O sistema de tratamento proposto englobou operações de separação água/óleo, floculação química, flotação a ar, tratamentos biológicos e processo de clarificação. O estudo estava focado nas etapas iniciais a fim de aumentar a eficiência de remoção de contaminantes inibidores ou prejudiciais ao tratamento biológico, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos em altas concentrações e sólidos suspensos. Obteve-se como resultado uma melhora significativa da qualidade do efluente tratado, preservando o corpo hídrico receptor e possibilitando o reuso do efluente como água de make-up do sistema de resfriamento. Além disso, o reuso do efluente tratado promoveu uma redução do consumo de água e do volume de efluentes gerados, reduzindo também o custo do tratamento dos mesmos.

Wong (2000) relatou em seu artigo a implementação de um avançado sistema de tratamento para regeneração de efluentes de uma planta petroquímica em Taiwan, possibilitando o reuso de efluentes tratados dentro da própria planta. O sistema de tratamento incluiu processos de oxidação química, de filtração, de adsorção em

carvão ativado, de ultrafiltração, de radiação ultravioleta e de osmose reversa. Os efluentes tratados foram utilizados como água de make-up na unidade de troca iônica, reduzindo os gastos com água primária e o volume de efluentes gerados. O sistema foi testado numa planta piloto durante 18 meses e, posteriormente, foi expandido para escala industrial, apresentando recuperação de aproximadamente 73% da água consumida na planta.

Benito-Alcázar et al. (2010) estudaram diferentes tecnologias para pré-tratamento de efluentes petroquímicos a fim de melhorar as características da corrente que alimenta o subsequente processo de osmose reversa, obtendo-se água tratada com qualidade suficiente para permitir seu reuso como água de resfriamento ou como água de incêndio dentro da própria planta petroquímica. Segundo os autores, de forma a prevenir incrustações nas membranas, a osmose reversa deve receber correntes com baixos teores de sólidos suspensos, de matérias coloidais e de substâncias orgânicas dissolvidas. Para o pré-tratamento, foram testadas técnicas de adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, nanofiltração e adsorção em carvão ativado combinada com nanofiltração, sendo as duas últimas as de melhores desempenhos.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DE CASO NUMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

5.1. Planta localizada em Taiwan

Com o intuito de demonstrar a eficiência da Tecnologia Pinch, Mann e Liu (1999) aplicaram esta metodologia num estudo de caso real, num projeto de minimização do consumo de água em uma das onze plantas de um complexo petroquímico localizado em Taiwan.

A planta é produtora de estireno, do terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (resina ABS) e do copolímero de estireno-acrilonitrila (resina SAN), consumindo cerca de 5.430 t/d de água em três tipos básicos de aplicação: como água de processo; como utilidade e em usos gerais (sanitários, torneiras e refeitórios da área administrativa).

Mann e Liu aplicaram a Tecnologia Pinch para a opção de máximo reuso e de regeneração com reuso, considerando inicialmente a presença de apenas um único contaminante (sólidos suspensos) e, posteriormente, a presença de outros contaminantes.

Foram identificadas todas as operações consumidoras de água, selecionando-se cinco delas para o estudo de reuso de água. Estão listadas a seguir as operações incorporadas ao estudo, as quais consomem um total de 3.037 t/d de água.

- 1) Filtração e secagem dos filtros (DW);
- 2) Torre de resfriamento A (CTA);
- 3) Torre de resfriamento B (CTB);
- 4) Lavagem de Gases (SC);
- 5) Lavagem de Equipamentos (FW).

As vazões das correntes aquosas de entrada e de saída destas cinco operações foram medidas, bem como o teor do contaminante supostamente mais representativo, sólidos suspensos. A Tabela 5.1 mostra os valores medidos de vazão e de concentração do contaminante na entrada e na saída em cada uma das cinco operações e também as respectivas massas de contaminantes transferidos (Δm). A Tabela 5.2, por sua vez, substitui as concentrações originais de entrada e de saída do contaminante, informadas na Tabela 5.1, pelas máximas concentrações nas quais ainda há transferência de massa nas operações. As vazões informadas nesta tabela também correspondem às vazões limites em cada operação.

Tabela 5.1: Dados de vazão e de concentração das correntes aquosas da planta consideradas no estudo.

Operação	Nº da Operação	f_{in} (t/d)	f_{out} (t/d)	C_{in} (ppm)	C_{out} (ppm)	Δm (kg/d)
DW	1	360	630	0,0	316,7	114,01
CTA	2	1201	188	0,0	9,2	1,73
CTB	3	1374	261	0,0	8,7	2,27
SC	4	60	60	0,0	198,0	11,88
FW	5	42	42	0,0	3	0,13

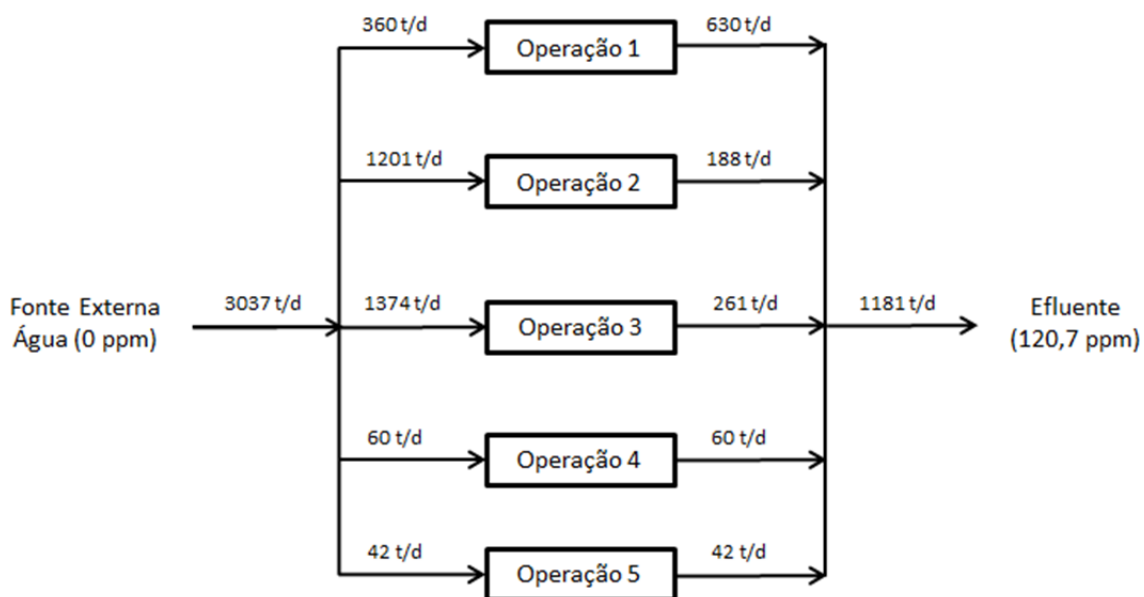


Figura 5.1: Rede de água inicial do estudo de caso.

Outros dados do problema

- Contaminante inicialmente considerado: sólidos suspensos (SS)
- Concentração da fonte externa: 0 ppm
- Consumo total de fonte externa de água na planta: 5430 t/d
- Consumo de água pelas operações consideradas no estudo: 3037 t/d
- Geração de efluentes pelas operações consideradas no estudo: 1181 t/d

Tabela 5.2: Substituição das concentrações das correntes aquosas da planta pelos seus valores limites.

Operação	Nº da Operação	$f_{in,lim}$ (t/d)	$f_{out,lim}$ (t/d)	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (t/d)
DW	1	360	630	6,0	322,7	114,01
CTA	2	1201	188	6,4	15,6	1,73
CTB	3	1374	261	2,1	10,8	2,27
SC	4	60	60	9,0	207,0	11,88
FW	5	42	42	0,0	3,0	0,13

Este estudo de caso será resolvido através do Método do Diagrama de Fontes de Água para a opção de máximo reuso e de regeneração com reuso, considerando inicialmente a presença de apenas um único contaminante e, posteriormente, a presença de múltiplos contaminantes. Os resultados obtidos serão comparados com aqueles apresentados por Mann e Liu, de forma a avaliar a eficiência do DFA frente a uma das metodologias de integração mássica mais fortemente consolidadas.

Porém, antes da aplicação do DFA, será necessário explicar de forma breve e ilustrativa as operações que apresentam variação de vazão. O entendimento deste tipo de operação é fundamental para a compreensão da resolução do estudo de caso, uma vez que ele apresenta operações com perda e também com ganho de vazão.

Operações com Vazão Variável

O problema em questão apresenta duas operações com perda de vazão (operações 2 e 3) e uma operação com ganho de vazão (operação 1).

- Perda de vazão (f_{perdida}) → Sumidouro

$$f_{\text{in}} > f_{\text{out}}$$

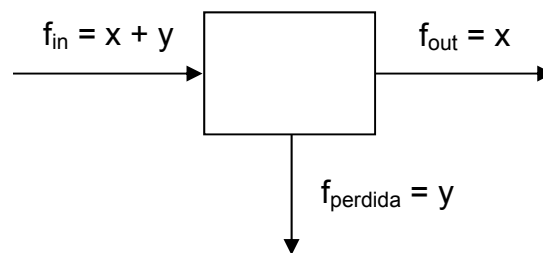


Figura 5.2: Representação esquemática de uma operação com perda de vazão.

Para a resolução deste tipo de problema, a operação que apresenta perda de vazão deve ser decomposta em duas operações, uma delas com vazão fixa (vazão x) e a outra representando a parcela da vazão perdida ou consumida (vazão y), que deve satisfazer a máxima concentração na entrada.

- Ganho de vazão (f_{ganha}) → Disponibilidade de nova fonte

$$f_{\text{in}} < f_{\text{out}}$$

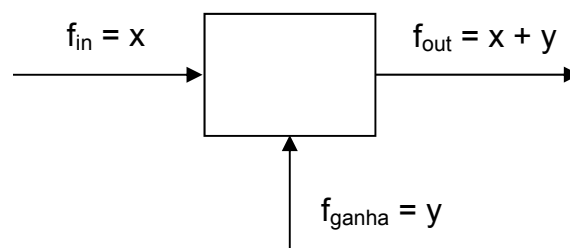


Figura 5.3: Representação esquemática de uma operação com ganho de vazão.

De forma análoga, a operação que apresenta ganho de vazão também deve ser dividida em duas operações, sendo que uma delas constitui a parcela com vazão fixa (vazão x) e a outra representa o ganho de vazão (vazão y), cuja concentração de saída deve ser satisfeita. Esta vazão adicional será tratada como uma nova fonte de água disponível no processo.

Resolução pelo Método do Diagrama de Fontes de Água

Considerando os dados originais de concentração, as operações 2 e 3, torres de resfriamento A e B, apresentam perda de água a 0 ppm, enquanto que a operação 1 gera corrente aquosa a 316,7 ppm. Os dados originais do problema podem ser rearranjados de acordo com estes ganhos e perdas de vazão, conforme Tabela 5.3. A operação original que apresenta ganho de vazão (operação 1) foi decomposta em duas operações, uma com vazão constante (operação 1_C) e outra que representa o ganho de nova fonte de água (operação 1_G), cuja concentração corresponde à concentração da corrente de saída da operação 1. De forma semelhante, as operações que apresentam perda de vazão (operações 2 e 3) foram decompostas em duas operações, uma com vazão constante (operações 2_C e 3_C) e outra representando a vazão de água perdida na operação (operações 2_P e 3_P).

A transferência de contaminantes nas operações que apresentam perda ou ganho de vazão se deve integralmente às parcelas onde há vazão constante (operações 1_C, 2_C e 3_C). As operações 1_G, 2_P e 3_P, portanto, apresentam massa nula de contaminantes transferidos. A Tabela 5.4 mostra os dados rearranjados do problema, porém com as concentrações limites de entrada e de saída em cada operação informadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.3: Dados originais de vazão e de concentração das correntes aquosas rearranjadas da planta.

Operação	Nº da Operação	f_{in} (t/d)	f_{out} (t/d)	C_{in} (ppm)	C_{out} (ppm)	Δm (kg/d)
DW	1 _C	360	360	0,0	316,7	114,01
DW _G	1 _G	-	270	-	316,7	0
CTA	2 _C	188	188	0,0	9,2	1,73
CTA _P	2 _P	1013	-	0,0	-	0
CTB	3 _C	261	261	0,0	8,7	2,27
CTB _P	3 _P	1113	-	0,0	-	0
SC	4	60	60	0,0	198,0	11,88
FW	5	42	42	0,0	3,0	0,13

Tabela 5.4: Dados limites de vazão e de concentração das correntes aquosas rearranjadas da planta.

Operação	Nº da Operação	f_{lim} (t/d)	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (kg/d)
DW	1 _C	360	6,0	322,7	114,01
DW _G	1 _G	270	-	322,7	0
CTA	2 _C	188	6,4	15,6	1,73
CTA _P	2 _P	1013	6,4	-	0
CTB	3 _C	261	2,1	10,8	2,27
CTB _P	3 _P	1113	2,1	-	0
SC	4	60	9,0	207,0	11,88
FW	5	42	0,0	3,0	0,13

5.1.1. Opção de Máximo Reuso

Para a resolução deste problema, o DFA deverá ser construído considerando-se inicialmente apenas as operações com vazões fixas. A Figura 5.4 apresenta o diagrama de fontes de água preliminar. Após a conclusão desta primeira etapa, devem ser incluídas no DFA as operações referentes aos ganhos e às perdas de vazão. O DFA ilustrado na Figura 5.5 contém também as operações com vazão variável, sendo o DFA final do problema.

Analisando o DFA final, nota-se que a vazão total de corrente aquosa consumida na operação 3_C (221,9 t/d) é inferior à vazão limite desta operação (261 t/d), pois não foi possível fornecer água a 2,1 ppm. Contudo, a vazão consumida na operação 3_P não foi alterada, assim como as vazões das demais operações correspondentes às parcelas perdidas ou ganhas de água. No presente caso, há grande perda de água nas operações 2 e 3, Torres de Resfriamento A e B, onde são evaporadas 1013 e 1113 t/d de água, respectivamente, enquanto que cerca de 270 t/d de água a 322,7 ppm são geradas na operação 1. Esta corrente aquosa representa o surgimento de uma nova fonte interna de água. Porém, neste caso especificamente, não é possível reutilizar esta nova fonte gerada, uma vez que a mesma apresenta a mais alta concentração de sólidos suspensos do diagrama.

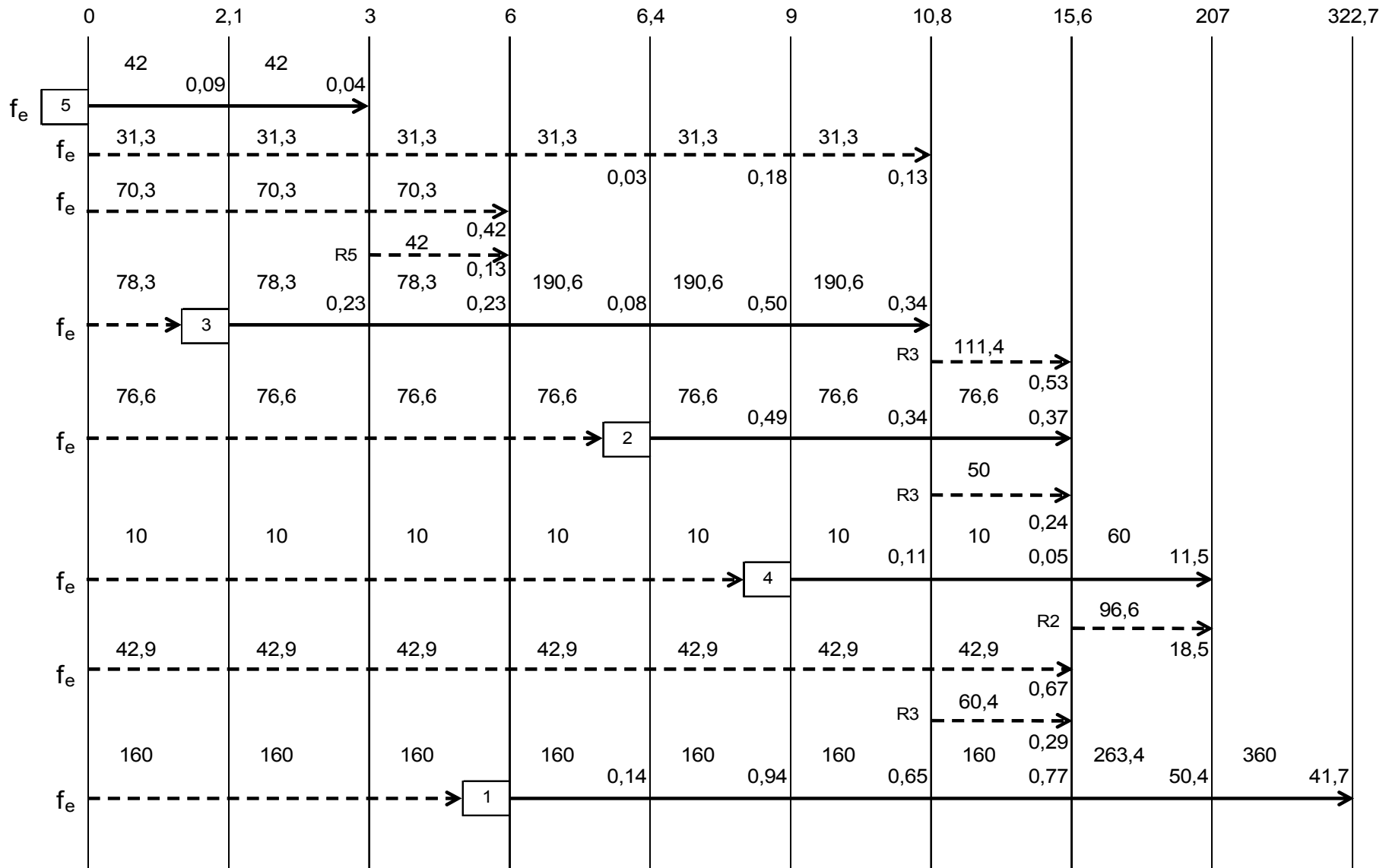


Figura 5.4: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de máximo reuso.

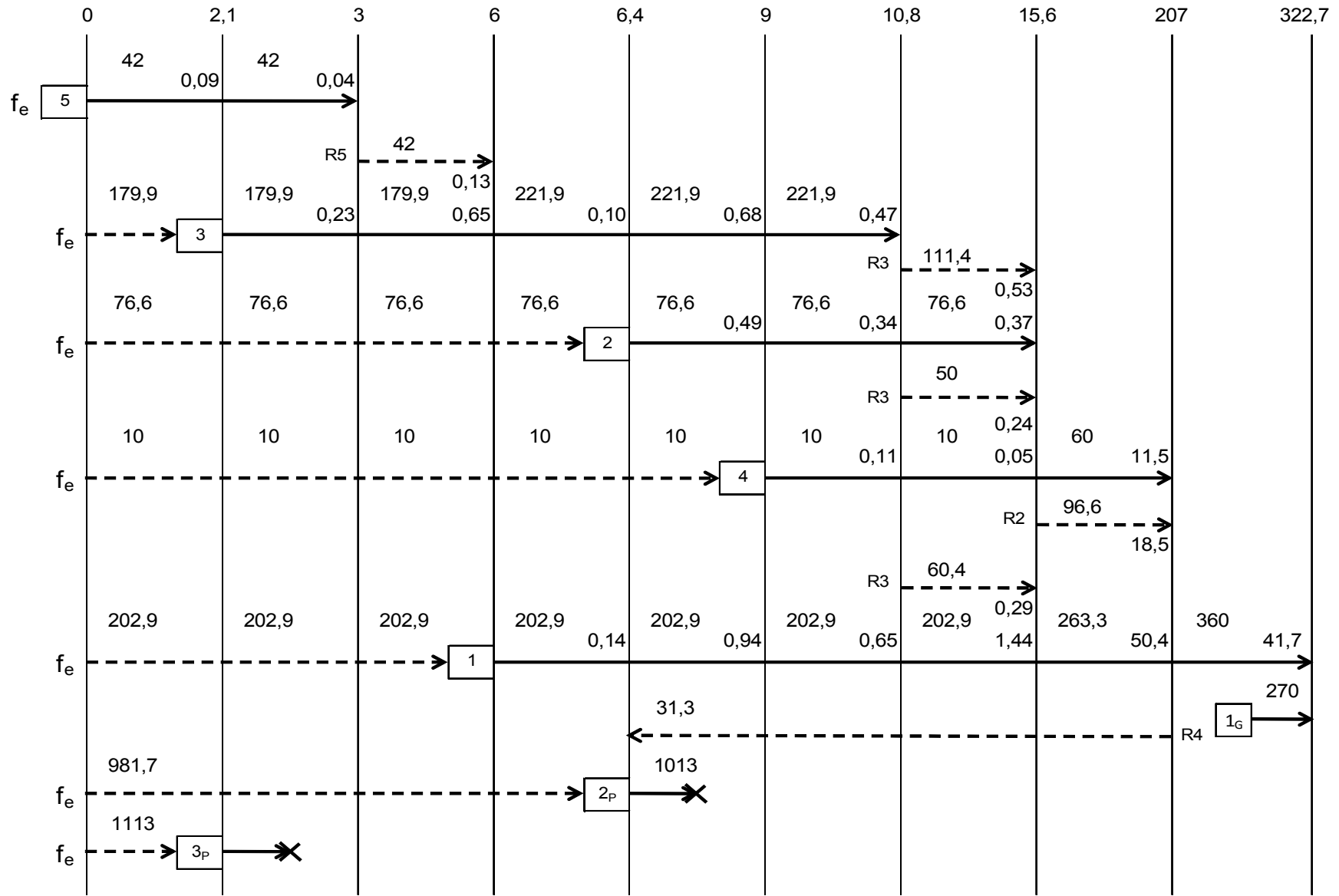


Figura 5.5: DFA final do estudo de caso para a opção de máximo reuso.

Parte da corrente resultante da operação 4 foi misturada com água primária com a finalidade de contribuir com o suprimento de água a ser perdida a 6,4 ppm na operação 2. A quantidade de efluente necessária para se obter a corrente final desejada foi calculada através de balanço de massa, conforme descrito a seguir.

Suprimento da Operação 2_p

Mistura: fonte externa (0 ppm) + corrente da operação 4 (207 ppm)

Corrente resultante: 1013 t/d de corrente a 6,4 ppm

$$207 \cdot x + 0 \cdot (1013 - x) = 1013 \cdot 6,4$$

$$x = 31,3 \text{ t/d}$$

Onde x é a vazão de efluente proveniente da operação 4

Não foi possível utilizar as correntes aquosas geradas nas operações 1, 2 e 4 no suprimento de água a ser perdida a 2,1 ppm na operação 3, pois isto seria caracterizado como reciclo, uma vez que estas três operações recebem efluente proveniente da operação 3. Portanto, foi necessário abastecer esta operação com 1113 t/d de água a 0 ppm. Foram desprezados os efeitos provocados pela redução da concentração média na entrada da operação 3.

A Rede de Transferência de Massa do problema também foi construída em duas etapas. A rede preliminar não incorpora as operações com vazão variável, que devem ser incluídas posteriormente, facilitando o procedimento de construção da rede. A RTM final obtida para a opção de máximo reuso está representada na Figura 5.6, enquanto que a RTM obtida por Mann e Liu encontra-se na Figura 5.7.

Os resultados do estudo de minimização para a opção de máximo reuso obtidos pelos dois métodos estão resumidos na Tabela 5.5. A Tecnologia Pinch foi capaz de reduzir o consumo de água primária (0 ppm) para 2612 t/d, o que corresponde a uma redução de 14%. O método do Diagrama de Fontes de Água foi um pouco mais eficiente, promovendo uma redução de 14,2%, com consumo de 2606 t/d de água.

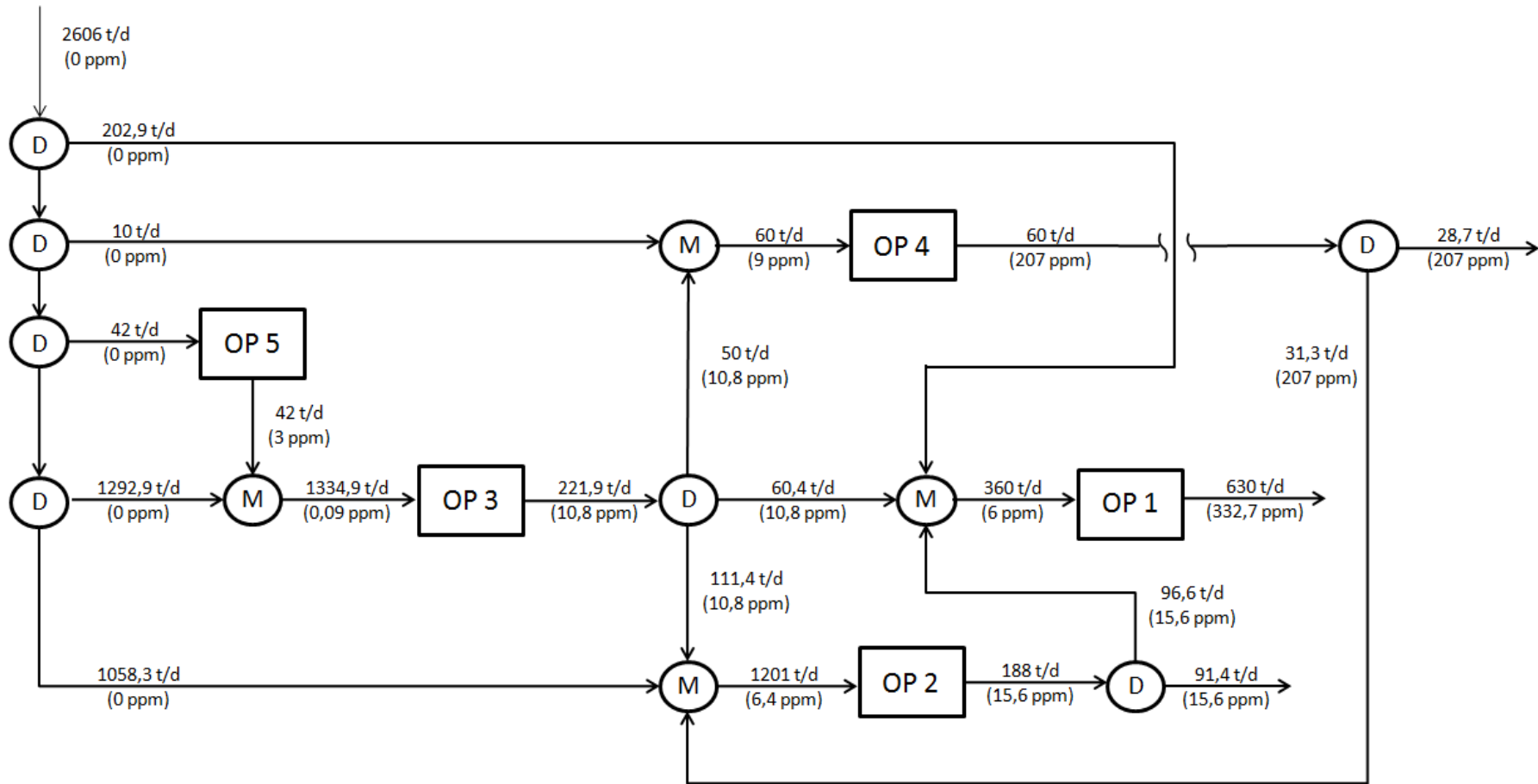


Figura 5.6: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.

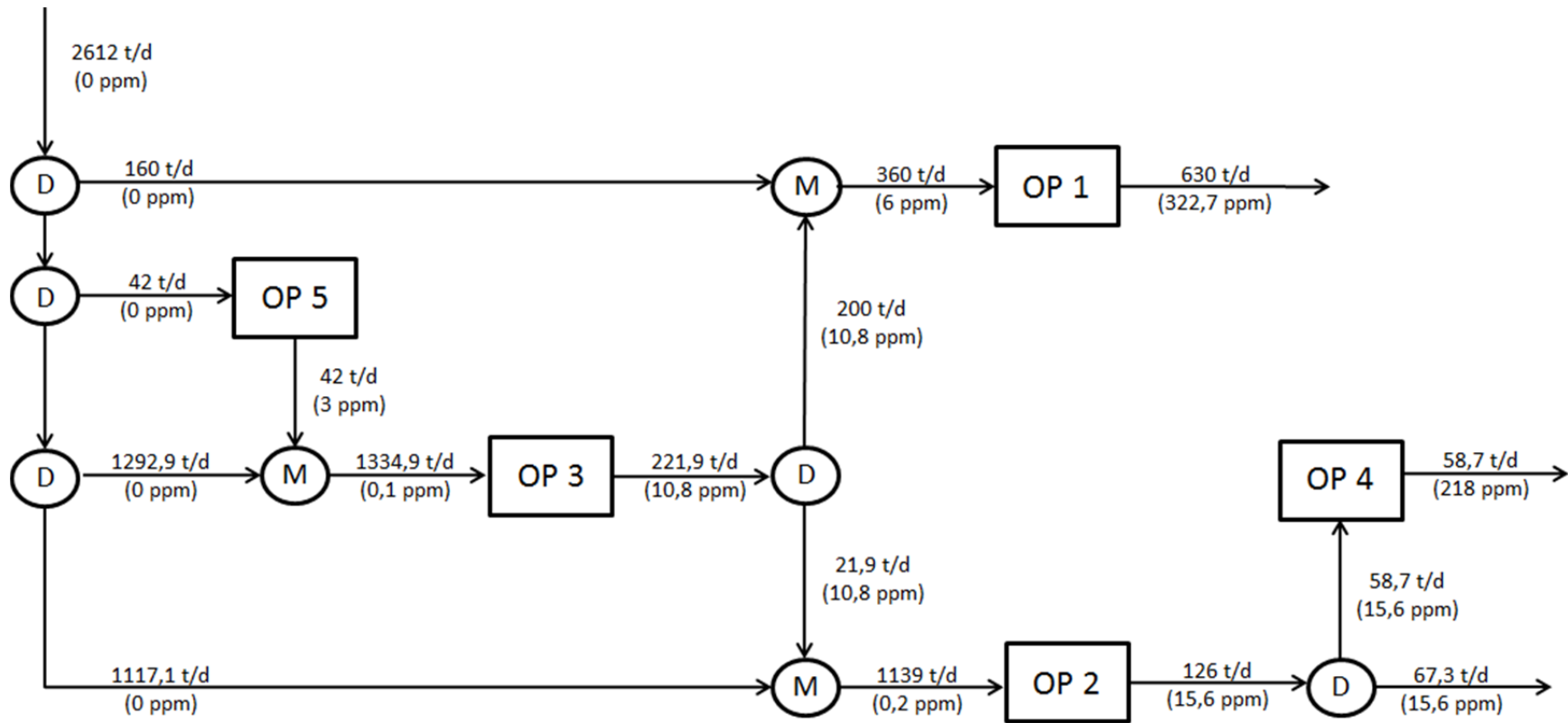


Figura 5.7: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso, obtida pela Tecnologia Pinch.

O DFA também demonstrou ligeira superioridade na redução da quantidade de efluentes gerados, reduzindo cerca de 36,5% do total produzido originalmente, enquanto que a resolução pela Tecnologia Pinch apresentou redução de 36% dos efluentes. A vazão total de efluente gerado foi calculada através da soma da vazão de água primária consumida com a vazão ganha na operação 1, subtraindo-se as correntes de água perdidas nas operações 2 e 3.

Tabela 5.5: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de máximo reuso.

	Rede Original	Reuso - Pinch	Reuso - DFA
Consumo de Água 0 ppm (t/d)	3037	2612	2606
Redução Água 0 ppm (%)	0	13,99	14,19
Vazão de Água Reutilizada (t/d)	0	322,6	391,8
Vazão de Efluente Gerado (t/d)	1181	756	750
Redução de Efluente Gerado (%)	0	35,99	36,49

Contudo, observando-se as duas Redes de Transferência de Massa geradas, nota-se que a rede gerada pelo DFA apresenta maior complexidade, possuindo maior quantidade de pontos de mistura e de divisão de correntes, o que acarreta desvantagens tanto de natureza econômica quanto operacional, uma vez que seriam necessários maiores investimentos com tubulação e bombeamento e também um sistema de controle mais robusto.

5.1.2. Opção de Regeneração com Reuso

O estudo de caso foi resolvido também para a opção de regeneração com reuso, considerando-se o uso de um regenerador capaz de reduzir a carga do contaminante na corrente de alimentação para 2 ppm. Nesta opção, o DFA foi estendido de forma a incluir uma nova concentração igual à concentração na saída do regenerador. A operação de regeneração disponibiliza uma nova fonte interna de água, cuja vazão está limitada à vazão de saída da operação que gerou o efluente a ser regenerado.

Mann e Liu admitiram em sua resolução a possibilidade de haver recirculação de correntes aquosas (regeneração com reciclo). Na regeneração com reciclo, o efluente sofre tratamento para remoção de contaminantes e pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Esta opção apresenta a vantagem de gerar uma fonte interna de água (efluente regenerado) sem limites de vazão. Desta forma, todas as correntes podem retornar ao processo em quantidade suficiente para atender à vazão exigida pelas operações. Entretanto, o reciclo de correntes pode provocar o acúmulo de contaminantes não removidos na operação de regeneração. Devido a este inconveniente, será considerada nesta dissertação apenas a opção de reuso para o efluente regenerado.

De forma análoga à resolução do caso de máximo reuso, o DFA do problema com regeneração foi construído em duas etapas, incorporando-se as operações com vazão variável apenas na segunda etapa. A Figura 5.8 apresenta o diagrama de fontes de água do problema considerando-se apenas as operações com vazão fixa, enquanto que o DFA da Figura 5.9 apresenta também as operações com vazão variável.

O DFA originou a complexa RTM ilustrada na Figura 5.10, cujo efluente final é proveniente de forma direta exclusivamente pela operação 1. Este efluente não pode ser misturado com água primária para contribuir com o suprimento de água a ser perdida a 6,4 ppm ou a 2,1 ppm nas operações 2 ou 3, respectivamente, pois tais reusos seriam caracterizados como reciclo, opção que não está sendo admitida nesta resolução. Desta forma, as perdas nestas operações foram supridas por fonte externa e os efeitos provocados pela redução da concentração média em suas entradas foram desprezados.

Como na prática é possível utilizar mais de um processo de regeneração, foram adotados três processos separados, sendo todos eles capazes de reduzir a concentração de sólidos suspensos para 2 ppm. Com a finalidade de simplificar a RTM, alguns efluentes foram agregados e enviados a um mesmo regenerador. Para a escolha das correntes que deveriam ser misturadas, tomou-se o cuidado de evitar reciclos, pois algumas operações consomem corrente regenerada e também fornecem efluente a um processo de regeneração.

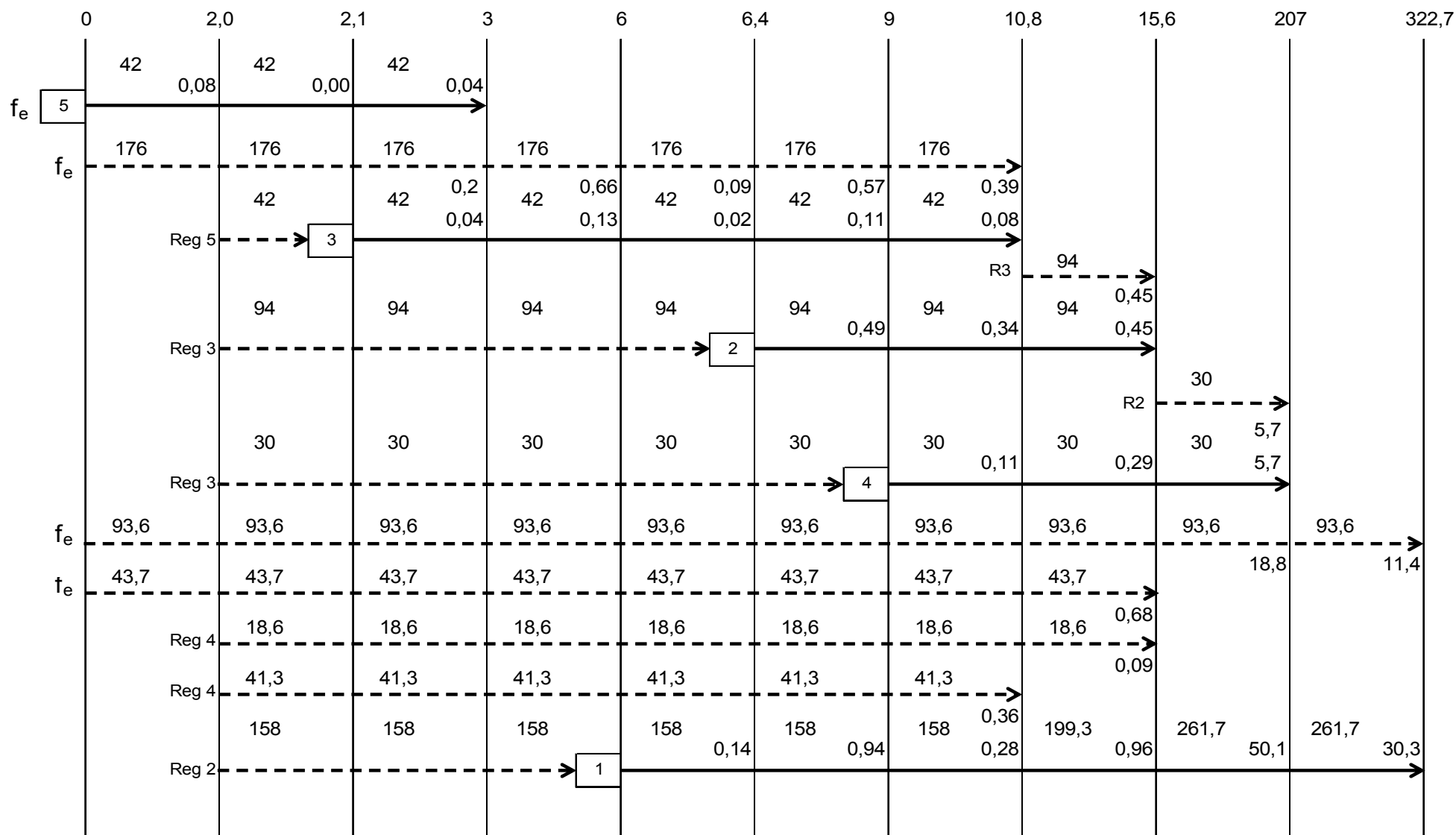


Figura 5.8: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso.

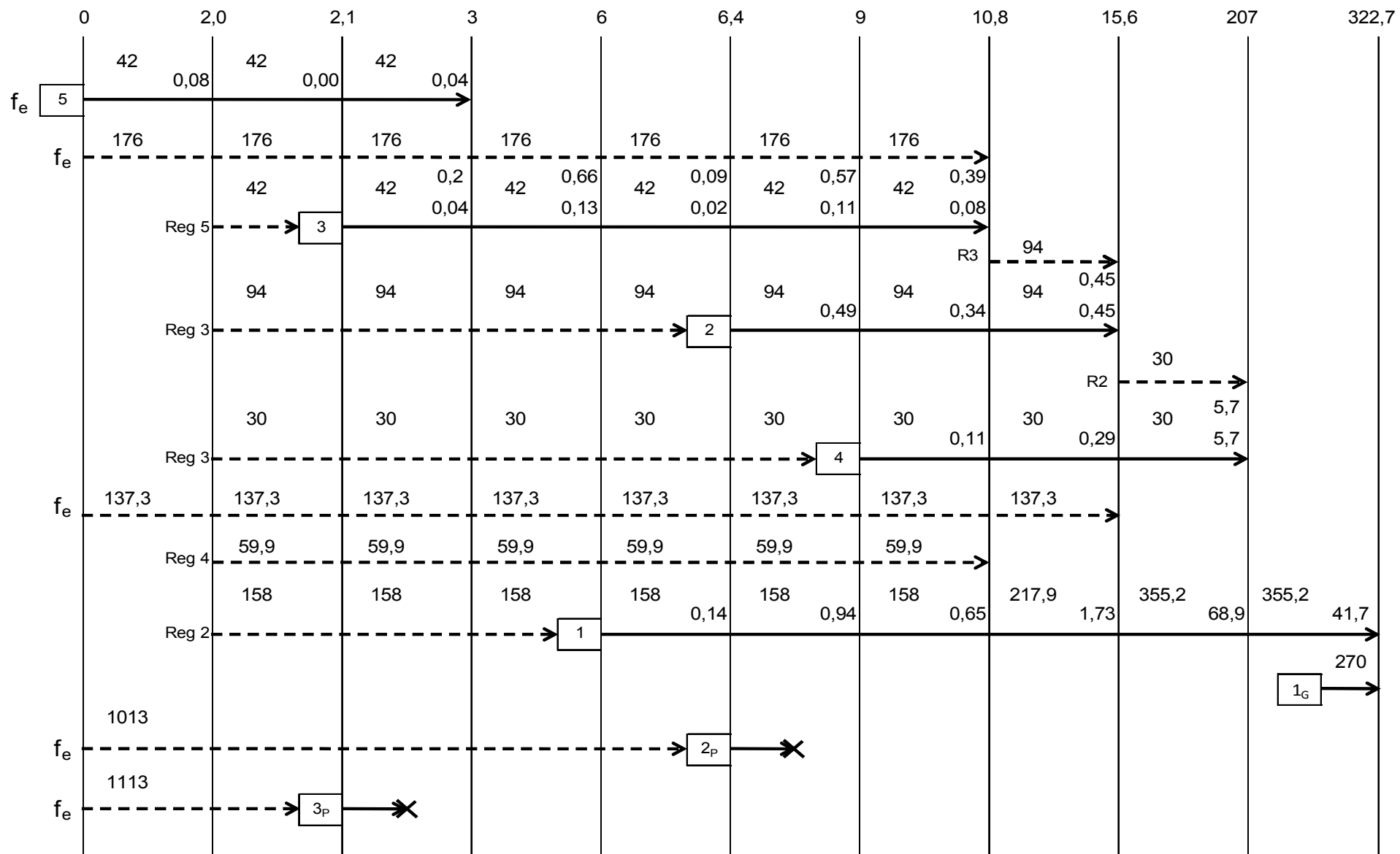


Figura 5.9: DFA final do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso.

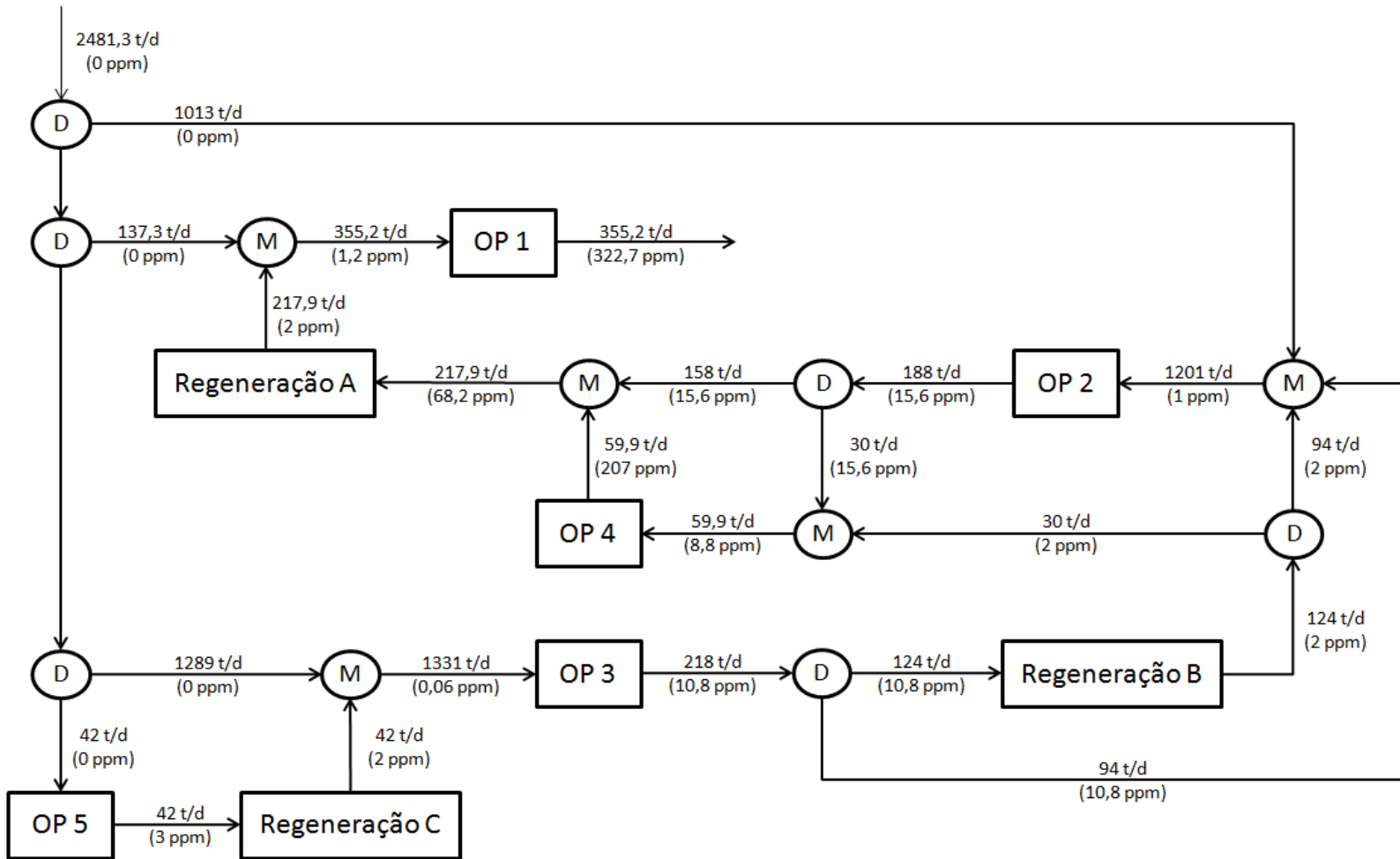


Figura 5.10: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.

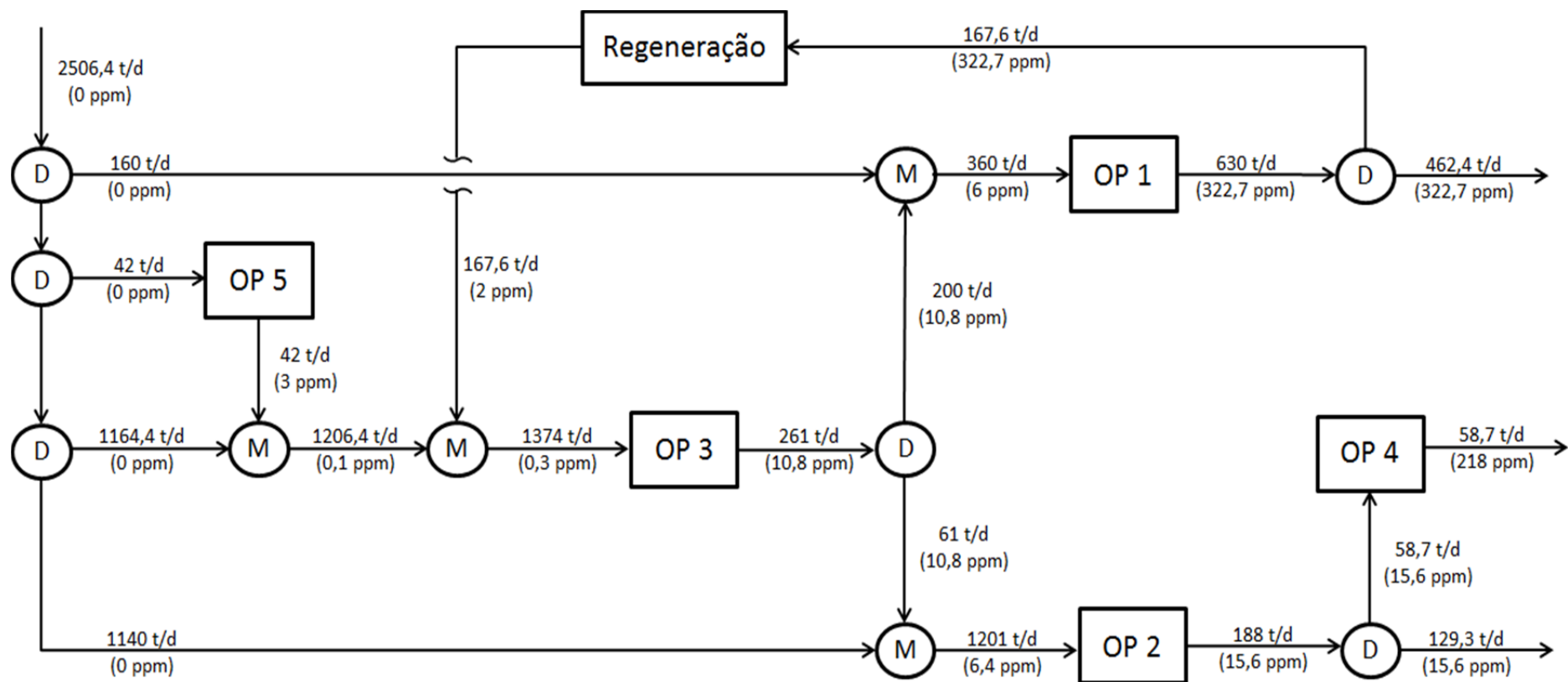


Figura 5.11: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pela Tecnologia Pinch.

Na resolução de Mann e Liu, os autores utilizaram a Tecnologia Pinch para determinar a mínima vazão necessária de água primária, a quantidade de efluente que deve ser regenerado e a concentração média ótima na corrente alimentada à operação de regeneração, concluindo que a mínima vazão de fonte externa é de 2318,4 t/d e que seria necessário regenerar um total de 192,4 t/d de efluente com concentração média de 309,2 ppm.

A partir dos dados gerados através da Tecnologia Pinch, Mann e Liu definiram os efluentes que devem ser misturados de forma a resultar na corrente especificada para o regenerador, escolhendo os efluentes das operações 1 e 4. Foi definido também que a corrente regenerada a 2 ppm seria utilizada na operação 3, que requer corrente aquosa a 2,1 ppm.

A Rede de Transferência de Massa resultante apresentou enorme complexidade e, por este motivo, os autores optaram por regenerar apenas o efluente proveniente da operação 1 e excluíram as possibilidades de reuso que envolvem pequenas vazões. Segundo os autores, esta simplificação é vantajosa economicamente porque se obtém uma rede extremamente mais simples e com pouco acréscimo no consumo de fonte externa de água. A RTM final está representada na Figura 5.11.

Seguindo o mesmo raciocínio de Mann e Liu, aplicou-se novamente o Diagrama de Fontes de Água para a resolução do estudo de caso com regeneração, porém priorizando-se a regeneração e o posterior reuso do efluente proveniente da operação 1, pois tal operação é a que gera efluentes em maior quantidade e num maior teor de sólidos suspensos.

O DFA preliminar obtido para as operações com vazão fixa encontra-se na Figura 5.12, enquanto que o DFA final do problema está representado da Figura 5.13. Como a operação 3 fornece efluente para as operações 2 e 4, apenas o efluente proveniente da operação 1 pode ser utilizado no suprimento de água a ser perdida a 2,1 ppm. Portanto, todo o restante disponível do efluente gerado na operação 1 (282,4 t/d) foi encaminhado ao processo de regeneração para, em seguida, ser misturado com água primária e ser utilizado na operação 3_P. Desta forma, a quantidade de fonte externa necessária para suprir a operação 3_P foi reduzida de 1113 t/d para 830,6 t/d.

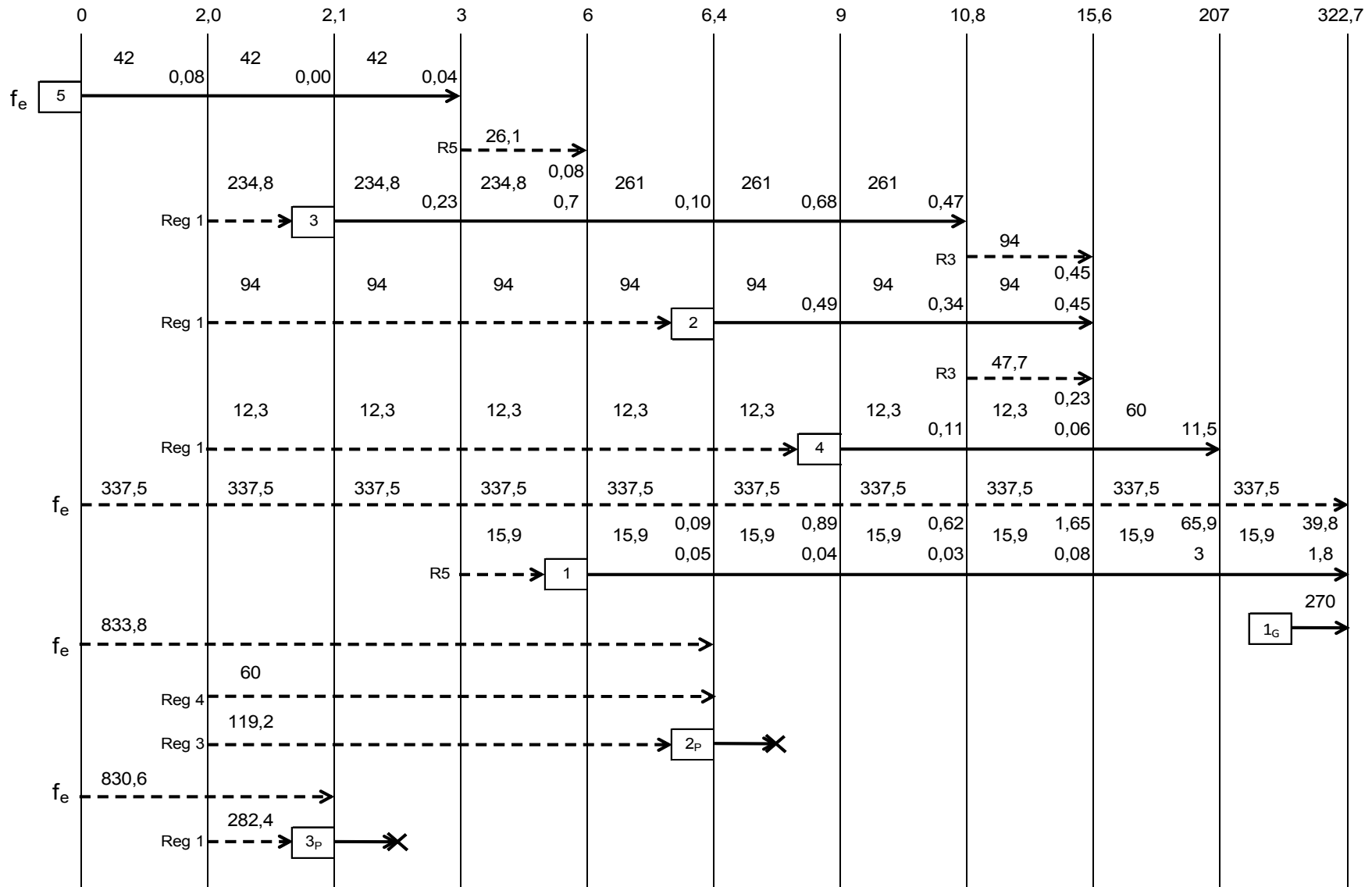


Figura 5.13: DFA final do estudo de caso para a opção de regeneração com reuso – segunda resolução.

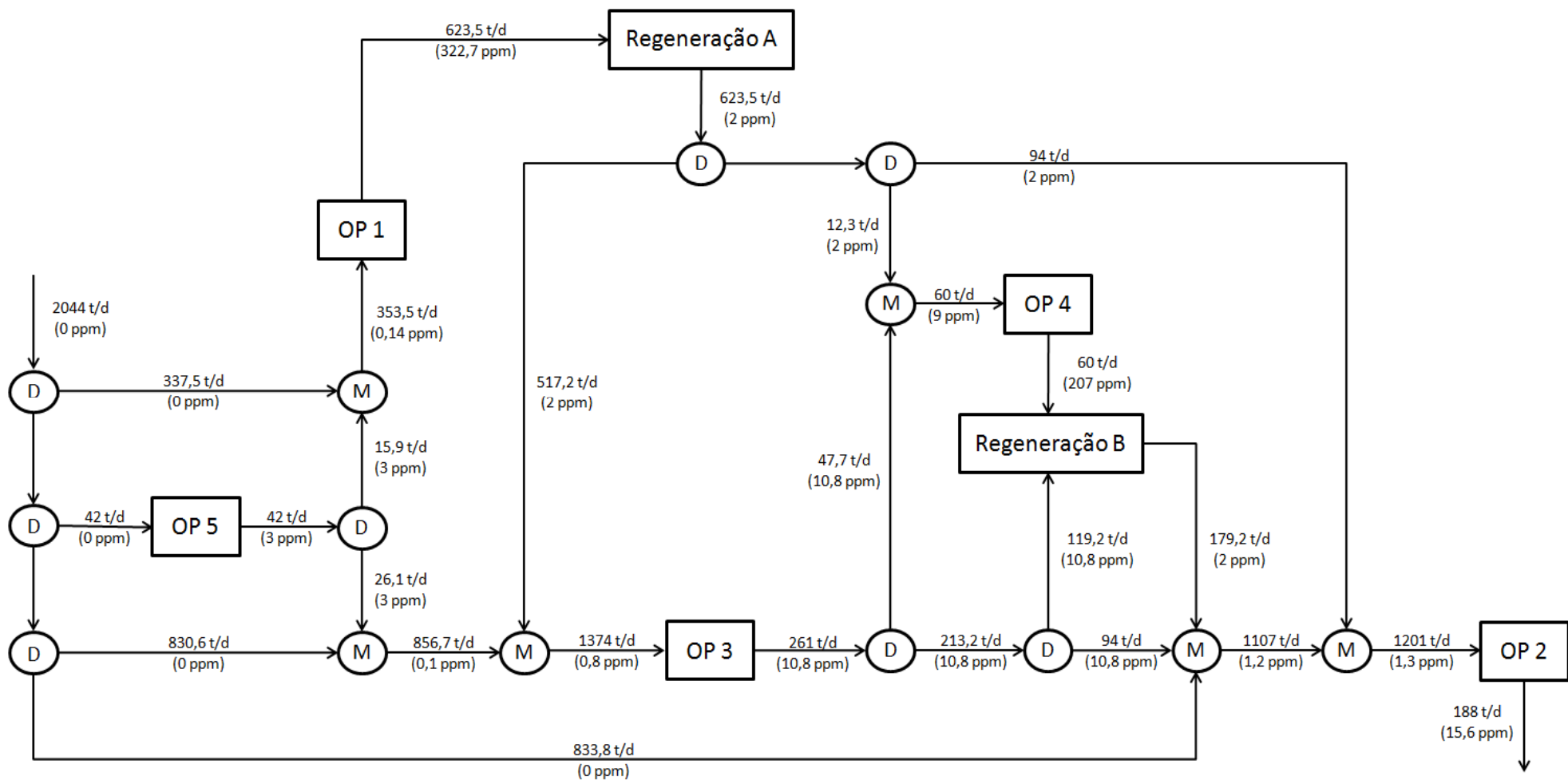


Figura 5.14: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de regeneração com reuso, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água – segunda resolução.

De forma semelhante, todo o efluente restante das operações 3 e 4 (179,2 t/d) foi encaminhado a um processo de regeneração e, posteriormente, foi misturado com água primária e encaminhado à operação 2 de modo a suprir a quantidade de água a ser perdida a 6,4 ppm na operação 2_P. Esta contribuição possibilitou a redução do consumo de água primária de 1013 t/d para 833,8 t/d nesta operação. Foram desprezados os efeitos da diluição nas alimentações das operações 2 e 3.

A Rede de Transferência de Massa está representada na Figura 5.14. Nota-se novamente que as duas redes geradas pelo DFA apresentam maior complexidade que a rede obtida por Mann e Liu, possuindo maior quantidade de pontos de mistura e de divisão de correntes, o que acarreta desvantagens econômicas e operacionais à planta.

A Tabela 5.6 mostra os resultados apresentados por Mann e Liu através da Tecnologia Pinch e os resultados obtidos pelas duas resoluções com o Diagrama de Fontes de Água. Verificou-se que a opção de regeneração com reuso proporcionou reduções do consumo de água e da geração de efluentes superiores àquelas obtidas pela opção de máximo reuso.

Tabela 5.6: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de regeneração com reuso.

	Rede Original	Reuso Pinch	Reuso DFA 1	Reuso DFA 2
Consumo de Água 0 ppm (t/d)	3037	2506,4	2481,3	2044
Redução Água 0 ppm (%)	0	17,47	18,30	32,70
Vazão de Água Reutilizada (t/d)	0	361,7	124	183,7
Vazão de Água Regenerada (t/d)	0	167,6	383,9	802,6
Vazão de Efluente Gerado (t/d)	1181	650,4	625,3	188
Redução de Efluente Gerado (%)	0	44,93	47,05	84,08

A otimização da rede mássica para a opção de regeneração com reuso através da Tecnologia Pinch gerou uma redução de mais de 17% do consumo de água, enquanto que o método do DFA possibilitou uma redução de 18,3% na primeira

resolução e de 32,7% na segunda resolução. A minimização da geração de efluentes proporcionada pelo DFA também foi bastante expressiva. A primeira e a segunda resoluções do DFA foram capazes de reduzir 47% e 84%, respectivamente, da vazão gerada pela rede original, enquanto que a Tecnologia Pinch proporcionou uma redução de 44,9%.

Estes resultados dão uma ideia preliminar da economia relacionada aos custos de captação de água e de tratamento dos efluentes finais, obtida caso as modificações propostas sejam implementadas. Entretanto, tais dados não são suficientes para definir a opção mais favorável economicamente. Além dos custos operacionais de captação de água e de tratamento de efluentes, a análise econômica de projetos de otimização de redes de água deve envolver também os gastos operacionais e de investimento relacionados aos processos de regeneração e o custo de capital do tratamento de final de linha.

Para uma determinação ainda mais criteriosa da opção que de fato proporciona os melhores resultados, é necessário realizar uma completa avaliação econômica, que incorpore também os gastos com tubulação e com bombeamento referentes às modificações propostas para a planta. Contudo, tal estudo não será abordado nesta dissertação.

5.1.3. Opção de Máximo Reuso com Múltiplos Contaminantes

Segundo Mann e Liu, para otimizar adequadamente uma rede mássica com múltiplos contaminantes, deve-se considerar inicialmente apenas um contaminante, desenvolvendo propostas preliminares de reuso de água com ou sem regeneração e, posteriormente, considerar a presença dos contaminantes que possam afetar os reusos propostos.

Desta forma, após gerar as redes preliminares de água do estudo de caso, Mann e Liu avaliaram a influência de outros parâmetros, como condutividade, pH, teor de cálcio e dureza, estabelecendo restrições de reuso e adaptando as redes obtidas às restrições impostas. Foi necessário incluir três fontes de água não consideradas nas etapas anteriores: água proveniente do sistema de osmose reversa; água de purga da caldeira e vapor condensado. Profissionais da planta também participaram desta

etapa, contribuindo com experiências operacionais e com conhecimentos de engenharia. As adaptações propostas estão descritas a seguir:

- (1) Eliminação do reuso do efluente da operação 3 na operação 2 devido às suas altas condutividade e concentração de cálcio;
- (2) Reutilização do efluente da operação 2 na operação 3 após passagem por um filtro para remoção de sólidos suspensos;
- (3) Reutilização do efluente da operação 5 na operação 2 em vez de na operação 3, pois esta já receberia o efluente da operação 2. Este reuso requer a prévia diluição do efluente com água primária para reduzir sua condutividade;
- (4) Eliminação do reuso do efluente da operação 2 ou da operação 3 na operação 4 devido aos altos custos de tubulação envolvidos, fator de grande importância não considerado pela Tecnologia Pinch e nem pelo DFA. Para suprir a vazão de água necessária na operação 4, utilizou-se água proveniente do sistema de osmose reversa, instalado recentemente na planta;
- (5) Inclusão da purga de caldeira à rede integrada para ser consumida na Torre de Resfriamento A (operação 2), requerendo, entretanto, um prévio resfriamento da corrente;
- (6) Inclusão do vapor condensado à rede para contribuir com a reposição da água de caldeira.

A rede final obtida reduziu o consumo das operações envolvidas no estudo de 3667 t/d para 2808 t/d, enquanto que a vazão de efluentes produzida por elas sofreu alteração de 1811 t/d para 1098 t/d. Os autores elaboraram uma completa avaliação econômica, concluindo que as modificações propostas para a rede demandam investimentos de capital (tubulação, bombas, válvulas de controle, filtros, etc.) de aproximadamente US\$ 53.590, porém apresentam uma economia anual de US\$ 292.200 e um tempo de retorno de no máximo 10 meses.

Embora Mann e Liu tenham considerado parâmetros como pH, condutividade, teor de cálcio e dureza em sua análise, o DFA desenvolvido nesta dissertação incorporou somente o teor de cálcio na resolução com múltiplos contaminantes, pois este é o

único parâmetro que exprime de forma direta o valor de concentração de um determinado componente. A condutividade, por exemplo, é um parâmetro que indica a capacidade da água de conduzir corrente elétrica, sendo proporcional à concentração de íons provenientes da dissociação de substâncias dissolvidas. Entretanto, este parâmetro não depende apenas da quantidade de íons em solução, pois é influenciado também pela temperatura do meio, pelas cargas dos íons e pela velocidade com que eles se movem. Segundo Francisco (2006), ainda que estes demais fatores sejam mantidos constantes, soluções com grande concentração de íons deixam de apresentar proporção linear entre a condutividade elétrica e a concentração de íons dissociados, pois há ocorrência de interações iônicas que prejudicam a condutividade.

A Tabela 5.7 contém os dados limites de vazão e de concentração das correntes do problema, onde foram incluídas as concentrações máximas de cálcio e as massas transferidas do mesmo, informadas por Mann e Liu. Nota-se que as concentrações limites de cálcio nas saídas das operações 1 e 4 não foram disponibilizadas pelos autores, assim como as massas de cálcio transferido. Para contornar este problema, foi proibido o reuso dos efluentes provenientes destas operações durante o procedimento do DFA e utilizou-se apenas água primária na alimentação destas operações, empregando-se as vazões originais da planta, 360 t/d para a operação 1 e 60 t/d para a operação 4.

O cálcio foi selecionado como contaminante de referência, pois este exige maior fator de diluição quando comparado com os sólidos suspensos na maioria das possibilidades de reuso da planta, sendo o contaminante limitante. A Tabela 5.8 mostra as concentrações limites de entrada e de saída de todos os contaminantes em cada operação, tendo o contaminante B como referência. A razão de transferência de massa entre os contaminantes A (sólidos suspensos) e B (cálcio) em todas as operações estão informados em seguida.

O Diagrama de Fontes de Água e a Rede de Transferência de Massa serão estabelecidos somente para o contaminante de referência. Para isto será necessário ajustar os dados de entrada e de saída dos contaminantes de forma a evitar alguma eventual violação das concentrações limites de sólidos suspensos, conforme descrito na Etapa B.

Tabela 5.7: Dados limites de vazão e de concentração do estudo de caso, considerando-se múltiplos contaminantes.

Operação	Nº Op.	Parâmetro	f_{in} (t/d)	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (t/d)
DW _C	1 _C	SS (A)	360	6,0	322,7	114,01
		Ca ²⁺ (B)		181	N/D	N/D
DW _G	1 _G	SS (A)	270	-	322,7	0
		Ca ²⁺ (B)		-	N/D	0
CTA _C	2 _C	SS (A)	188	6,4	15,6	1,73
		Ca ²⁺ (B)		181	758	108,5
CTA _P	2 _P	SS (A)	1013	6,4	-	0
		Ca ²⁺ (B)		181	-	0
CTB _C	3 _C	SS (A)	261	2,1	10,8	2,27
		Ca ²⁺ (B)		181	867	179,0
CTB _P	3 _P	SS (A)	1113	2,1	-	0
		Ca ²⁺ (B)		181	-	0
SC	4	SS (A)	60	9,0	207	11,88
		Ca ²⁺ (B)		146	N/D	N/D
FW	5	SS (A)	42	0,0	3,0	0,13
		Ca ²⁺ (B)		0,0	51	2,14

Tabela 5.8: Valores de concentração limite do estudo de caso, tomando-se o contaminante B como referência.

Contam. / Op.	Concentrações						
B	0	51	146	181	758	867	N/D
A5	0	3	-	-	-	-	-
A4	-	-	9	-	-	-	207
A1	-	-	-	6	-	-	322,7
A2	-	-	-	6,4	15,6	-	-
A3	-	-	-	2,1	-	10,8	-

Etapa A - Cálculo da razão de transferência de massa

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{B,1}} \text{ e } \frac{\Delta C_{A,4}}{\Delta C_{B,4}} \rightarrow \text{Não disponíveis}$$

$$\frac{\Delta C_{A,2}}{\Delta C_{B,2}} = 0,0159 \quad \frac{\Delta C_{A,3}}{\Delta C_{B,3}} = 0,0127 \quad \frac{\Delta C_{A,5}}{\Delta C_{B,5}} = 0,0588$$

Etapa B - Ajuste das concentrações em relação ao contaminante de referência

Após a definição do contaminante de referência, será determinada a operação de referência, que é aquela que só pode receber água primária, não podendo consumir corrente reutilizada. A operação de referência gera o efluente que servirá de base para a verificação das possibilidades de reuso dentro do processo. Entretanto, a operação de referência do estudo de caso, operação 5, produz uma quantidade bastante pequena de efluente, não sendo suficiente para atender o consumo completo de nenhuma das demais operações.

Por este motivo, serão determinados outros efluentes a serem reutilizados, atendendo ao consumo de operações específicas. A verificação da ocorrência de violação dos limites máximos e o consequente ajuste das concentrações de entrada e de saída deverão ser feitos de forma individualizada, havendo um ajuste distinto para cada par de operações envolvidas em cada reuso proposto.

Analisando a montagem preliminar do DFA, ilustrada na Figura 5.15, os seguintes reusos são propostos:

- (1) Efluente da operação 5 na operação 2;
- (2) Efluente da operação 2 na operação 3.

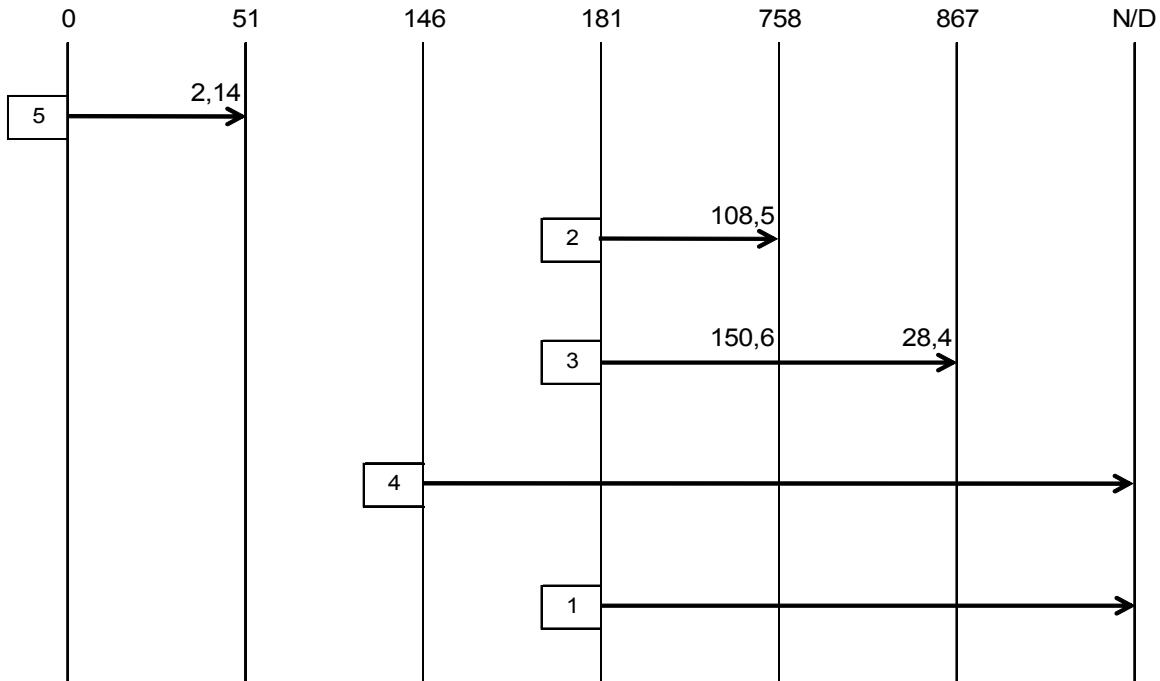


Figura 5.15: Representação das massas transferidas do contaminante de referência no DFA.

Os cálculos de ajuste de concentração estão descritos a seguir. A Tabela 5.9 apresenta os novos valores de concentração do problema, com as concentrações de B devidamente ajustadas.

Ajuste para evitar violação na operação 2 – Reuso (1)

$$C_{A,5 \text{ out}} = 3 \text{ ppm} \qquad C_{B,5 \text{ out}} = 51 \text{ ppm}$$

$$C_{A,2 \text{ in}} = 6,4 \text{ ppm} \qquad C_{B,2 \text{ in}} = 181 \text{ ppm}$$

Não há risco de violação

Ajuste para evitar violação na operação 3 – Reuso (2)

Para o ajuste das concentrações limites de cálcio na operação 3, é necessário conhecer as concentrações de entrada e de saída da operação 2, cujos cálculos estão descritos a seguir.

- Na operação 2

Fontes disponíveis: 42 t/h da corrente gerada na operação 5 a 51 ppm e fonte externa a 0 ppm.

Corrente a ser utilizada: corrente gerada na operação 5 e, em seguida, a fonte externa.

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 108,5}{(758 - 51)} = 153,4 t/h$$

A vazão de água a 51 ppm que satisfaz completamente a exigência desta operação neste intervalo (153,4 t/h) é maior que a vazão disponível (42 t/h). Terminada a fonte interna a 51 ppm, calcula-se a quantidade residual de contaminantes a ser transferida e a vazão necessária de fonte externa para tal transferência.

Δm residual:

$$\Delta m = \frac{(153,4 - 42) \cdot (758 - 51)}{1000} = 78,8 \text{ kg/h}$$

Vazão necessária de fonte externa:

$$f(t/h) = \frac{1000 \cdot 78,8}{(758 - 0)} = 103,9 t/h$$

Entrada da operação: Mistura da fonte externa com o efluente da operação 5

103,9 t/h (0 ppmA; 0 ppmB) + 42 t/h (3 ppmA; 51 ppmB)

Concentração de entrada de A

$$C_{A,2in} = \frac{(103,9 \cdot 0 + 42 \cdot 3)}{(103,9 + 42)} = 0,86 \text{ ppm}$$

Concentração de entrada de B

$$C_{B,2in} = \frac{(1039 \cdot 0 + 42 \cdot 51)}{(1039 + 42)} = 14,7 \text{ ppm}$$

Saída da operação:

Concentração de saída de A

$$\Delta m_{A,2} = \frac{f_2 \cdot (C_{A,2out} - C_{A,2in})}{1000}$$

$$1,73 = \frac{145,9 \cdot (C_{A,2out} - 0,86)}{1000}$$

$$C_{A,2out} = 12,7 \text{ ppm}$$

Concentração de saída de B

$$\Delta m_{B,2} = \frac{f_2 \cdot (C_{B,2out} - C_{B,2in})}{1000}$$

$$108,5 = \frac{145,9 \cdot (C_{B,2out} - 14,7)}{1000}$$

$$C_{B,2out} = 758 \text{ ppm}$$

- Ajuste na operação 3 conforme operação 2

$$C_{A,3in} = 2,1 \text{ ppm}$$

$$\frac{\Delta C_{A,2}}{\Delta C_{B,2}} = 0,0159$$

$$\frac{2,1 - 0,86}{C_{B,2out} - 14,7} = 0,0159$$

$$C_{B,2out} = 92,2 \text{ ppm}$$

$$C_{B,3in} = C_{B,2out} = 92,2 \text{ ppm}$$

Nova concentração limite de B na entrada

$$\Delta m_{B,3} = \frac{f_3 \cdot (C_{B,3out} - C_{B,3in})}{1000}$$

$$179 = \frac{261 \cdot (C_{B,3out} - 92,2)}{1000}$$

$$C_{B,3out} = 778,2 \text{ ppm}$$

Nova concentração limite de B na saída

Etapa C - Algoritmo

Após os ajustes de concentração em relação ao contaminante de referência, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.9, o problema pôde ser tratado como um problema de apenas um contaminante e foi resolvido através do método do DFA original. O DFA obtido para o contaminante B considerando apenas as operações com vazão constante está indicado na Figura 5.16, enquanto que o DFA ilustrado na Figura 5.17 apresenta também as operações de ganho e de perda de vazão.

Todo o restante disponível da corrente resultante da operação 2 (114,2 t/h) foi misturado com água primária com a finalidade de contribuir com o suprimento de 1113 t/d de água a 92,2 ppm a ser perdida na operação 3. Conforme descrito nos cálculos adiante, a concentração da corrente resultante desta mistura (77,8 ppm) é inferior à concentração esperada na entrada desta operação (92,2 ppm). Contudo, as consequências desta redução de concentração foram desprezadas, assim como foram desprezados os efeitos provocados pela diluição da corrente alimentada à operação 2, cuja perda de 1013 t/h de água a 14,7 ppm foi suprida somente por fonte externa.

Tabela 5.9: Dados limites do estudo de caso ajustados.

Operação	Nº Op.	Parâmetro	f_{in} (t/d)	$C_{in,lim}$ (ppm)	$C_{out,lim}$ (ppm)	Δm (t/d)
DW _C	1 _C	SS (A)	360	6,0	322,7	114,01
		Ca ²⁺ (B)		181	N/D	N/D
DW _G	1 _G	SS (A)	270	-	322,7	0
		Ca ²⁺ (B)		-	N/D	0
CTA _C	2 _C	SS (A)	188	6,4	15,6	1,73
		Ca ²⁺ (B)		181	758	108,5
CTA _P	2 _P	SS (A)	1013	6,4	-	0
		Ca ²⁺ (B)		181	-	0
CTB _C	3 _C	SS (A)	261	2,1	10,8	2,27
		Ca ²⁺ (B)		92,2	778,2	179,0
CTB _P	3 _P	SS (A)	1113	2,1	-	0
		Ca ²⁺ (B)		92,2	-	0
SC	4	SS (A)	60	9,0	207	11,88
		Ca ²⁺ (B)		146	N/D	N/D
FW	5	SS (A)	42	0,0	3,0	0,13
		Ca ²⁺ (B)		0,0	51	2,14

Suprimento da Operação 3_P

Mistura: 998,8 t/d de fonte externa (0 ppm) + 114,2 t/d de corrente da operação 2 (758 ppm)

Concentração da corrente resultante:

$$998,8 \cdot 0 + 114,2 \cdot 758 = 1113 \cdot x$$

$$x = 77,8 \text{ ppm}$$

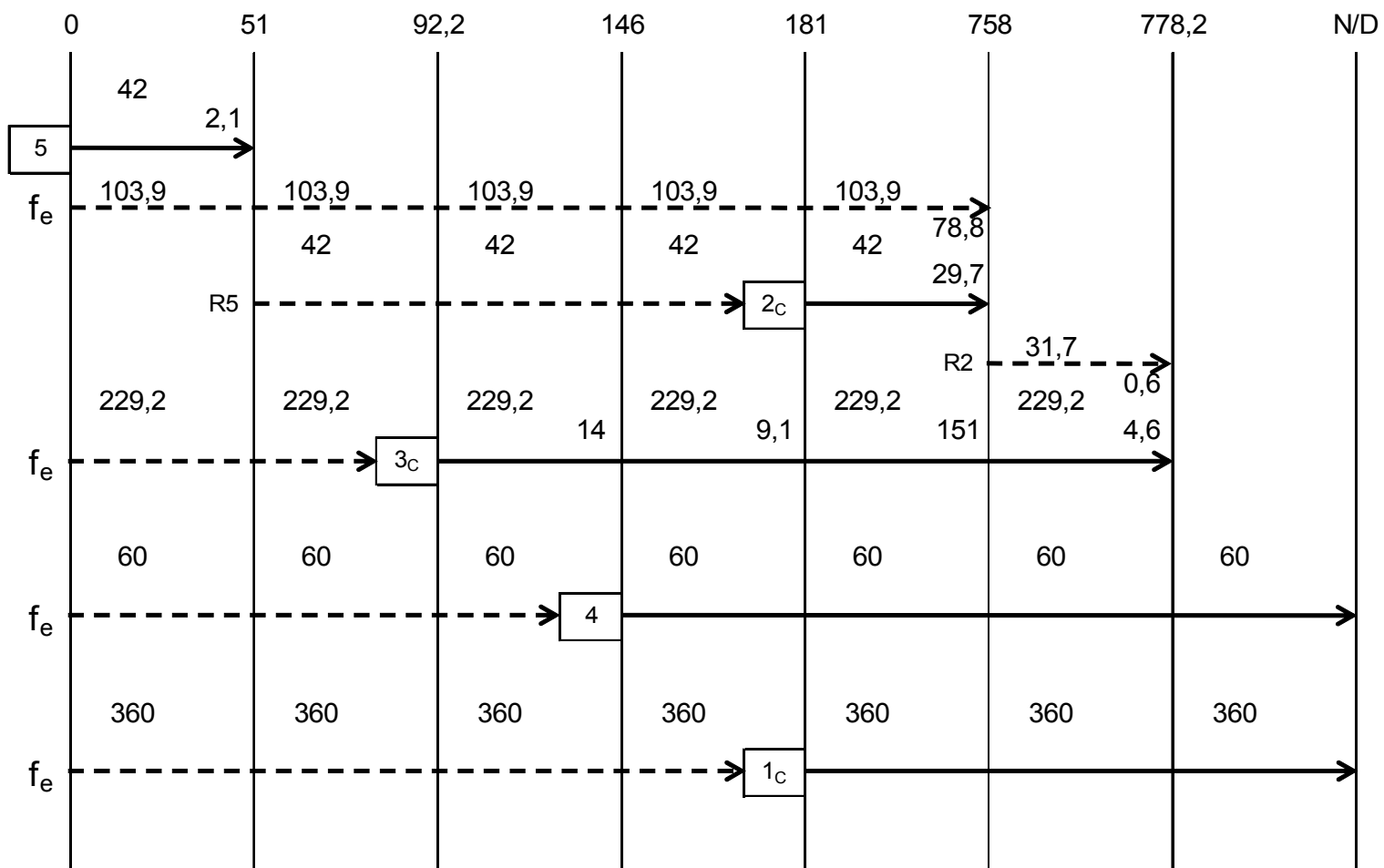


Figura 5.16: DFA preliminar do estudo de caso para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.

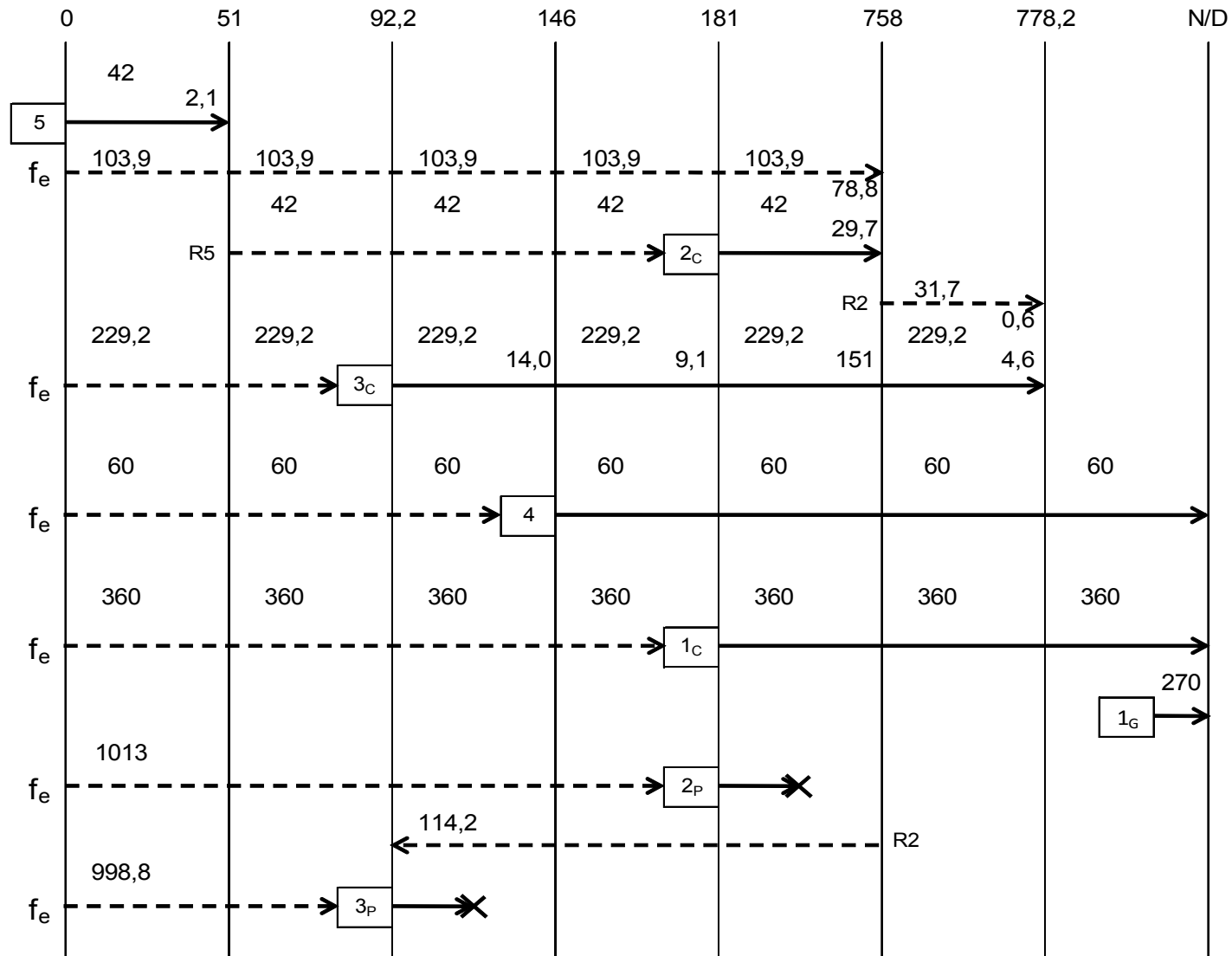


Figura 5.17: DFA final do estudo de caso para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.

A Rede de Transferência de Massa final obtida pelo DFA para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes encontra-se na Figura 5.18. Nota-se que não houve violações dos limites de concentração de nenhum dos contaminantes. A RTM obtida por Mann e Liu através da Tecnologia Pinch está representada na Figura 5.19, onde estão incluídas as três novas operações geradoras de efluentes. A operação 6 corresponde à purga de água de caldeira, a operação 7 corresponde à condensação de vapores e a operação 8 ao sistema de osmose reversa. Como as concentrações nas saídas das operações não foram disponibilizadas pelos autores, tais dados não estão indicados nesta rede. Os autores também não mostraram em sua rede a origem da água consumida na operação 8, fornecedora de efluente para a operação 4. Foi considerado, portanto, que o sistema de osmose reversa consome 60 t/d de fonte externa.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos por ambos os métodos. Os resultados em termos de vazão de água primária consumida e de efluentes gerados não podem ser comparados, uma vez que Mann e Liu incluíram no caso com múltiplos contaminantes três operações não consideradas previamente. Estas operações não puderam ser incluídas no procedimento do DFA, pois as concentrações limites dos contaminantes, tanto na entrada quanto na saída de cada uma delas, não foram informadas pelos autores.

Tabela 5.10: Redução de consumo obtida para o estudo de caso através da opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes.

	Rede Original Pinch	Rede Original DFA	Reuso Pinch	Reuso DFA
Consumo de Água 0 ppm (t/d)	3667	3037	2808	2806,9
Redução Água 0 ppm (%)	0	0	23,43%	7,58%
Vazão de Água Reutilizada (t/d)	0	0	1062	187,9
Vazão de Efluente Gerado (t/d)	1811	1181	1098	950,9
Redução de Efluente Gerado (%)	0	0	39,37%	19,48%

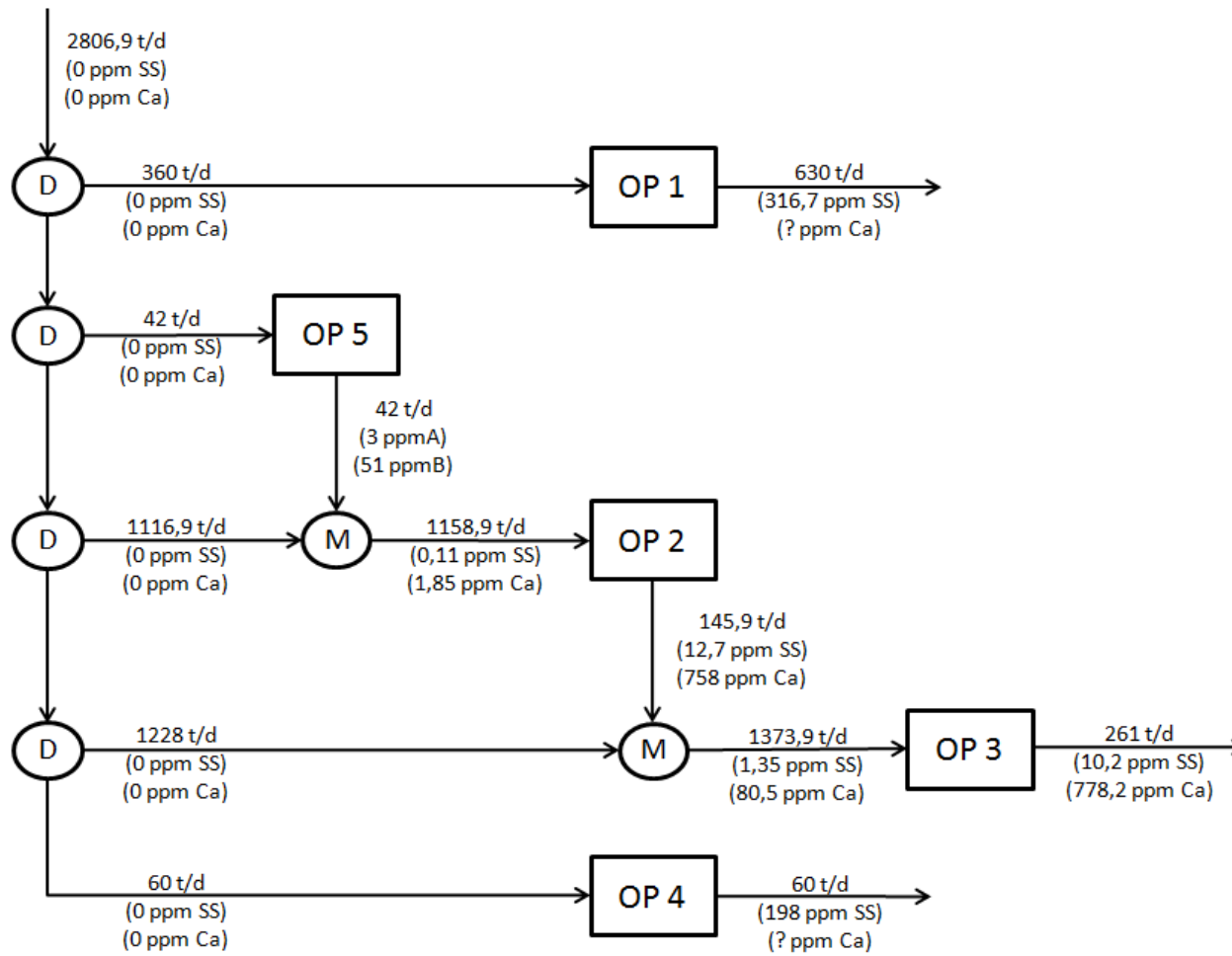


Figura 5.18: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, obtida pelo Diagrama de Fontes de Água.

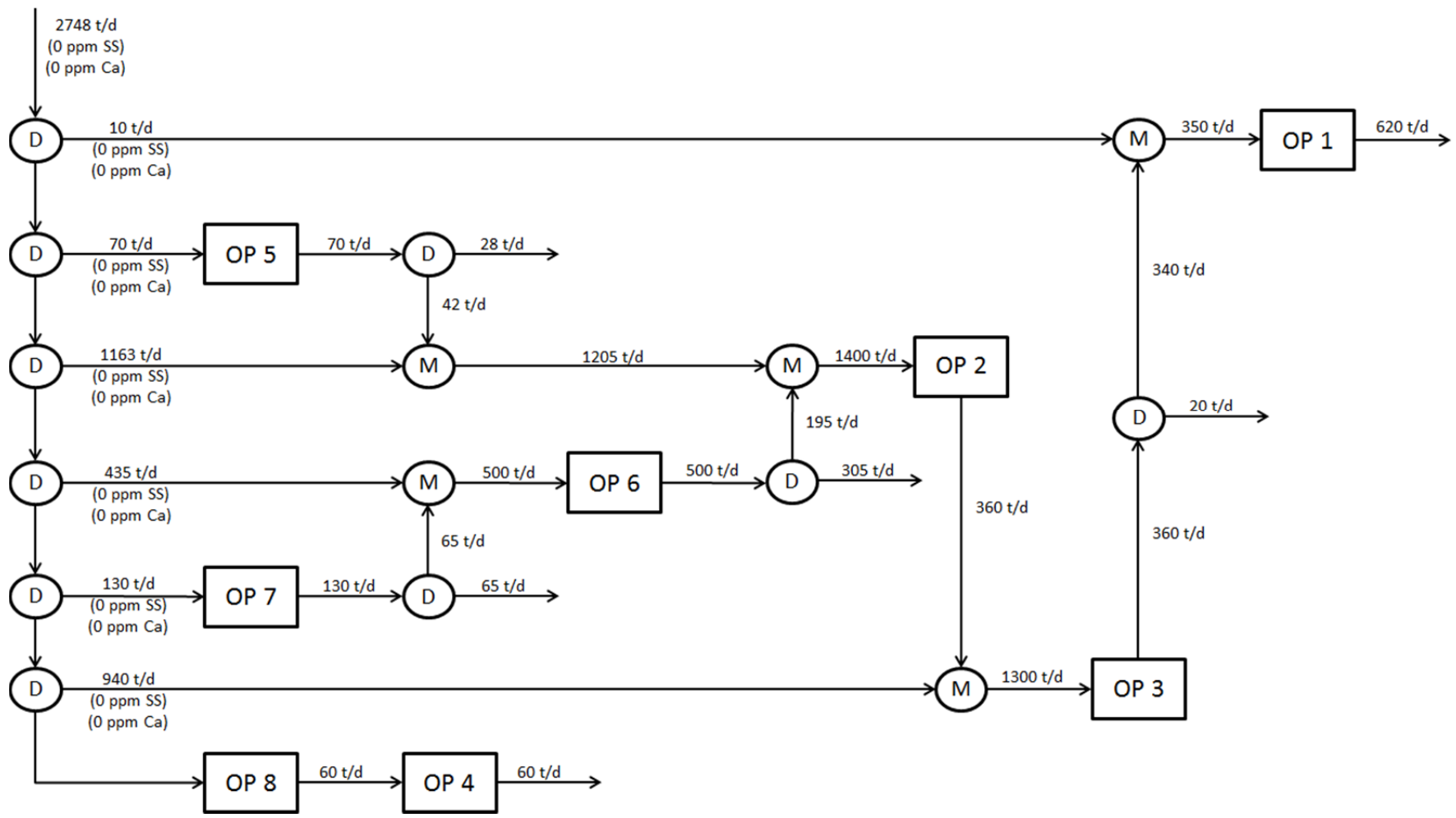


Figura 5.19: Rede de Transferência de Massa (RTM) final do estudo de caso, para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, obtida pela Tecnologia Pinch.

Entretanto, as eficiências das duas resoluções podem ser comparadas através dos percentuais de redução. A resolução de Mann e Liu, que englobou as três novas fontes de água, demonstrou maior eficiência na redução do consumo de água primária e da quantidade de efluentes gerados, reduzindo 23,4% e 39,4% do consumo de água e da vazão de efluentes, respectivamente. O DFA, ao contrário do ocorrido nas opções onde foi reconhecida a presença de apenas um contaminante, apresentou resultado bastante inferior ao obtido na resolução de Mann e Liu.

Contudo, este fato provavelmente não se deve ao método empregado, mas sim à diferença nas operações consideradas em cada estudo. Além disso, diversas possibilidades de reuso tiveram de ser proibidas durante o procedimento do DFA devido à falta de disponibilidade de dados de concentração. Uma real e justa comparação dos resultados de ambos os métodos só poderia ser obtida caso estes tivessem sido gerados a partir dos mesmos dados iniciais.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo de caso do capítulo 5, sendo todos comparados com aqueles atingidos por Mann e Liu. Inicialmente, os resultados serão analisados sob aspectos ambientais, ou seja, em termos de redução do consumo de água primária e de efluentes gerados. Em seguida, todas as propostas de otimização da rede hídrica apresentadas serão comparadas em termos econômicos. Nesta etapa, serão considerados não somente os custos relacionados ao consumo de fonte externa de água e ao tratamento de final de linha dos efluentes gerados, como também os custos referentes aos processos de regeneração eventualmente presentes na rede proposta.

Os dados da Rede Original 1 contidos nas tabelas a seguir se referem aos dados da rede considerada inicialmente por Mann e Liu, enquanto que as informações da Rede Original 2 se tratam dos dados da rede resultante das modificações realizadas pelos autores na Rede Original 1 durante sua resolução com a presença de mais de um contaminante. É válido lembrar que para a opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, a resolução via DFA foi realizada com base na primeira rede original, devido à indisponibilidade das informações relativas às operações acrescentadas à Rede Original 1. Portanto, os percentuais de redução promovidos pela rede gerada através do DFA para esta opção, tanto em termos ambientais quanto econômicos, também foram calculados com base na primeira rede original.

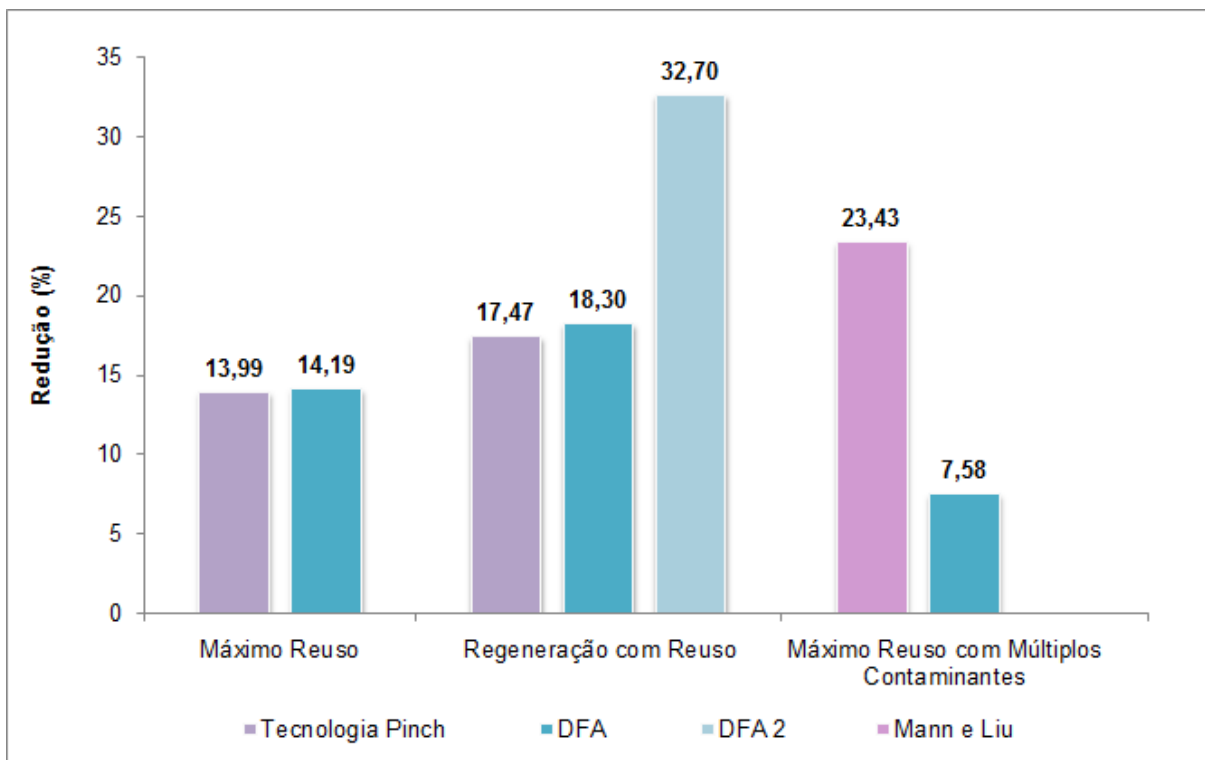
6.1. Resultados Ambientais

A Tabela 6.1 mostra de forma comparativa as reduções do consumo de água primária e de efluentes gerados obtidas tanto pelo método do DFA quanto pela Tecnologia Pinch através de todas as opções de minimização exploradas durante o estudo de caso: máximo reuso; regeneração com reuso e máximo reuso com múltiplos contaminantes.

Tabela 6.1: Resultados comparativos do estudo de caso.

	Rede Original 1	Rede Original 2	Máximo Reuso		Regeneração com Reuso			Máximo Reuso Múltiplos Cont.	
			Pinch	DFA	Pinch	DFA 1	DFA 2	Pinch	DFA
Vazão Fonte Externa (t/d)	3037	3667	2612	2606	2506,4	2481,3	2044	2808	2806,9
Vazão Água Reutilizada (t/d)	0	0	322,6	391,8	361,7	124	183,7	1062	187,9
Vazão Água Regenerada (t/d)	0	0	0	0	167,6	383,9	802,6	0	0
Vazão Efluente (t/d)	1181	1811	756	750	650,4	625,3	188	1098	950,9
Redução Fonte Externa (%)	0	0	13,99	14,19	17,47	18,30	32,70	23,43	7,58
Redução Efluente (%)	0	0	35,99	36,49	44,93	47,05	84,08	39,37	19,48

Através do gráfico da Figura 6.1, é possível comparar de forma simples e ilustrativa as reduções do consumo de água primária propostas por todos os cenários gerados pelo método do DFA e pela Tecnologia Pinch. O gráfico da Figura 6.2, por sua vez, apresenta as reduções do total de efluentes gerados obtidas por ambos os métodos.

**Figura 6.1:** Reduções do consumo de fonte externa.

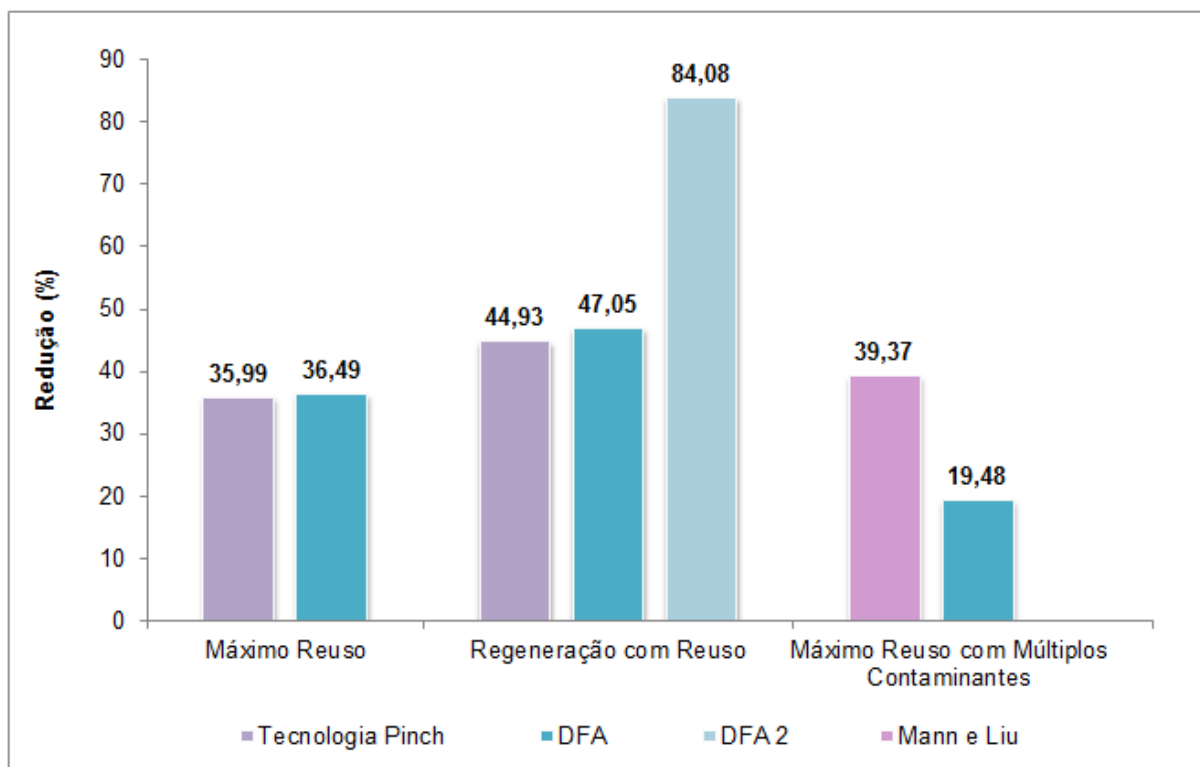


Figura 6.2: Reduções da geração de efluentes.

Em todas as resoluções foi gerada uma rede que promove maior integração do processo e que reduz o consumo de água primária e o total de efluentes gerados em relação aos dados originais. Observa-se que para a opção de máximo reuso, ambos os métodos apresentaram propostas de redução bastante semelhantes, sendo capazes de reduzir aproximadamente 14% e 36% do consumo de água e da geração de efluentes, respectivamente. Comparando-se os cenários propostos, nota-se que na rede gerada pelo DFA são reutilizadas cerca de 70 t/d a mais de corrente aquosa e, por este motivo, apresentou reduções levemente superiores.

Para a opção de regeneração com reuso, conclui-se que a Tecnologia Pinch e a primeira resolução via DFA demonstraram novamente desempenhos muito próximos, porém com uma discrepância ligeiramente maior entre os dois métodos. As redes obtidas pela Tecnologia Pinch e pelo DFA apresentaram, respectivamente, redução de 17,5% e 18,3% do consumo de água e de 44,9% e 47% do volume de efluentes.

Entretanto, para esta mesma opção, nota-se uma clara superioridade dos resultados alcançados pela segunda resolução através do procedimento do DFA em relação às

demais resoluções, verificando-se possibilidades substanciais de redução (32,7% do consumo de fonte externa e 84% do total de efluentes). Esta enorme discrepância se deve ao grande volume de água regenerada presente no cenário gerado nesta resolução, extremamente superior aos volumes propostos pelas outras duas.

No que diz respeito à opção de máximo reuso com múltiplos contaminantes, Mann e Liu incorporaram três operações não consideradas previamente. Conforme já explicado, a inclusão destas operações no procedimento do DFA não foi viável e, portanto, os resultados de vazão de água primária e de efluentes gerados não podem ser comparados. Os desempenhos de ambos os métodos podem ser comparados somente através dos percentuais de redução, pois estes dados foram calculados individualmente para cada método, com base nas informações da rede inicial considerada por cada um.

A resolução de Mann e Liu demonstrou maior eficiência na redução do consumo de água primária e da quantidade de efluentes gerados, reduzindo 23,4% do consumo de água e 39,4% da vazão de efluentes. O DFA apresentou resultados significativamente inferiores aos obtidos por Mann e Liu, o que não foi verificado nas opções anteriores, propondo uma redução de 7,6% da vazão de fonte externa e de 19,5% da vazão total de efluentes.

Este baixo desempenho frente à Tecnologia Pinch é justificado pelas limitações impostas devido à falta de disponibilidade de dados referentes às novas operações incluídas por Mann e Liu e também de dados de concentração de cálcio na saída das operações 1 e 4. A omissão destas informações provocou a proibição de diversas possibilidades de reuso durante o procedimento do DFA. Conforme já mencionado, uma justa comparação dos resultados de ambos os métodos só poderia ser obtida caso estes tivessem sido gerados a partir dos mesmos dados iniciais.

Apesar das proibições de reuso, o método do DFA foi capaz de propor um cenário com reduções significativas do consumo de água e de efluentes gerados. É válido lembrar que em indústrias como a petroquímica, cujo volume de água processada costuma apresentar enormes escalas, até mesmo um pequeno percentual de redução pode representar uma economia substancial e uma importante melhoria em termos ambientais para a empresa.

De um modo geral, a integração da rede hídrica da planta através da opção de regeneração com reuso apresentou melhores resultados quando comparada com a integração mássica via opção de máximo reuso. Mann e Liu obtiveram resultados ainda melhores na terceira opção, apesar das restrições impostas pelos demais contaminantes considerados. Isto pode ser explicado pelas diversas possibilidades de reuso acrescentadas pelos autores nesta etapa. O método do DFA, entretanto, gerou um cenário com pequenas possibilidades de reuso de correntes nesta opção, apresentando baixos percentuais de redução.

6.2. Resultados Econômicos

Todas as redes mássicas obtidas foram submetidas à análise econômica de forma a possibilitar a avaliação e a comparação dos resultados sob o ponto de vista financeiro. É válido lembrar que qualquer ação empresarial de redução de impacto ambiental, o que inclui a prática de reutilização de efluentes, apresenta benefícios tanto monetários quanto não monetários, sendo este último de grande dificuldade de mensuração. Além dos ganhos econômicos, promovidos pela diminuição dos custos da captação de água, do tratamento de efluentes e do impacto que estes causam, há também os ganhos intangíveis e/ou indiretos, como, por exemplo, a melhoria da imagem da empresa e a conseqüente valorização de suas ações no mercado de capital. Portanto, a análise econômica de um projeto de reuso de águas residuais dificilmente será capaz de considerar todos os benefícios relacionados.

Para uma avaliação econômica ainda mais apurada, deveriam ser considerados nesta análise os gastos relacionados às mudanças de arranjo de tubulação propostas, aos custos extras de bombeamento e também à inclusão de novos equipamentos eventualmente necessários. Em indústrias petroquímicas, onde os processos em batelada são bastante comuns, existe uma infinidade de operações que consomem e geram água intermitentemente. Como as operações intermitentes de consumo de água não ocorrem necessariamente ao mesmo tempo, uma rede hídrica integrada que envolva estas operações provavelmente requererá o emprego de tanques intermediários para o armazenamento temporário de correntes a serem reutilizadas.

A avaliação econômica das redes apresentadas no estudo de caso foi realizada utilizando-se os dados econômicos propostos no trabalho de Wang e Smith (1994), conforme descritos nas Tabelas 6.2 e 6.3. Tal modelo engloba os gastos operacionais referentes à captação de água primária e os custos, tanto de operação quanto de capital, relativos aos processos de regeneração e de tratamento de final de linha aplicados aos efluentes finais do processo. Os custos dos processos de regeneração e de tratamento foram considerados independentes da concentração das correntes de alimentação.

Tabela 6.2: Dados para avaliação econômica (WANG e SMITH, 1994).

	Custo de Investimentos (US\$)	Custo Operacional (US\$/h)
Tratamento Final de Linha	$34200 f_{\text{efl}}^{0,7}$	$1,0067 f_{\text{efl}}$
Stripper para Regeneração	$16800 f_{\text{reg}}^{0,7}$	$1,0 f_{\text{reg}}$

Onde:

f_{efl} → vazão de efluente encaminhado para tratamento final de linha

f_{reg} → vazão de água regenerada

Tabela 6.3: Dados adicionais (WANG e SMITH, 1994).

Custo de água primária	0,3 US\$/t
Operação anual	8600 h/ano
Depreciação anual capital	0,1

O custo de investimento em base anual é o resultado da multiplicação dos investimentos totais pelo fator de depreciação anual, enquanto que o custo total anual é obtido através da soma do custo operacional anual com o custo de investimento em base anual. Os resultados da avaliação econômica encontram-se nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6.

Tabela 6.4: Custos operacionais das redes propostas no estudo de caso.

	Rede Original 1	Rede Original 2	Máximo Reuso		Regeneração com Reuso			Máximo Reuso Múltiplos Cont.	
			Pinch	DFA	Pinch	DFA 1	DFA 2	Pinch	DFA
Custo Água Primária (US\$/h)	37,96	45,84	32,65	32,575	31,33	31,02	25,55	35,1	35,08625
Custo Água Regenerada (US\$/h)	0	0	0	0	6,98	16,00	33,44	0	0
Custo Tratamento Final (US\$/h)	49,54	75,96	31,71	31,46	27,28	26,23	7,89	46,06	39,89
Custo Operacional Anual (US\$/a)	752.505	1.047.492	553.505	550.696	564.116	629.871	575.146	697.946	644.764
Redução Custo Operacional (%)	0	0	26,44	26,82	25,03	16,30	23,57	33,37	14,32

Tabela 6.5: Custos de investimentos das redes propostas no estudo de caso.

	Rede Original 1	Rede Original 2	Máximo Reuso		Regeneração com Reuso			Máximo Reuso Múltiplos Cont.	
			Pinch	DFA	Pinch	DFA 1	DFA 2	Pinch	DFA
Investimento Tratamento (US\$)	522.942	705.377	382.687	380.558	344.433	335.074	144.474	496.935	449.337
Investimento Regeneração (US\$)	0	0	0	0	65.487	116.981	196.025	0	0
Investimento Base Anual (US\$/a)	52.294	70.538	38.269	38.056	40.992	45.205	34.050	49.694	44.934
Redução Custo Investimento (%)	0	0	26,82	27,23	21,61	13,56	34,89	29,55	14,08

Tabela 6.6: Custos totais das redes propostas no estudo de caso.

	Rede Original 1	Rede Original 2	Máximo Reuso		Regeneração com Reuso			Máximo Reuso Múltiplos Cont.	
			Pinch	DFA	Pinch	DFA 1	DFA 2	Pinch	DFA
Custo Total Anual (US\$/a)	804.799	1.118.030	591.774	588.751	605.108	675.076	609.196	747.640	689.698
Economia Anual (US\$/a)	0	0	213.025	216.047	199.691	129.722	195.603	370.390	115.101
Redução Custo Total (%)	0	0	26,47	26,84	24,81	16,12	24,30	33,13	14,30

Através dos gráficos das Figuras 6.3 e 6.4, é possível comparar de forma ilustrativa os percentuais de redução dos custos operacionais e de investimentos, respectivamente, promovidos pela Tecnologia Pinch e pelo método do DFA. O gráfico da Figura 6.5 apresenta os percentuais de redução do custo total das redes propostas.

A avaliação econômica preliminar indicou a possibilidade de redução de 33,1% do custo total anual através do cenário gerado por Mann e Liu para opção de múltiplos contaminantes. Este foi o maior valor encontrado dentre os obtidos no estudo de caso. Portanto, esta rede é, possivelmente, a melhor alternativa do ponto de vista econômico. Caso as modificações propostas por ela sejam implantadas, seria possível obter uma economia anual da ordem de US\$ 370.390.

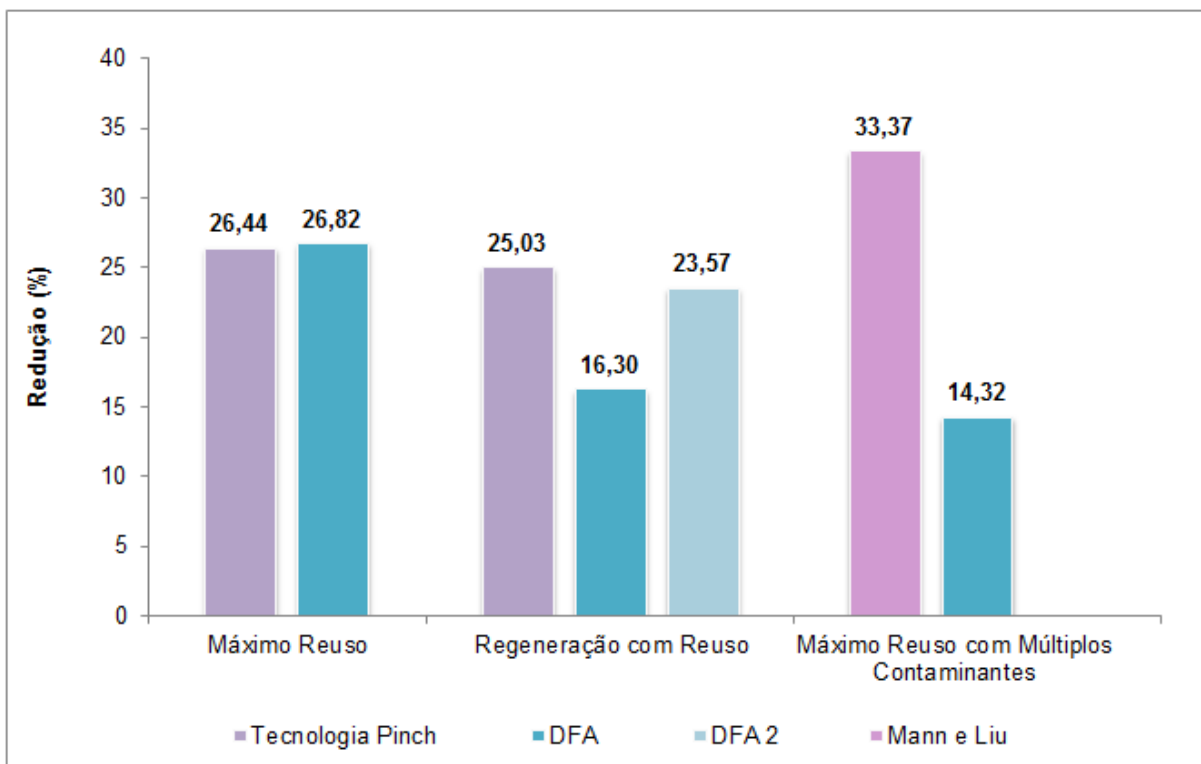


Figura 6.3: Reduções dos custos operacionais.

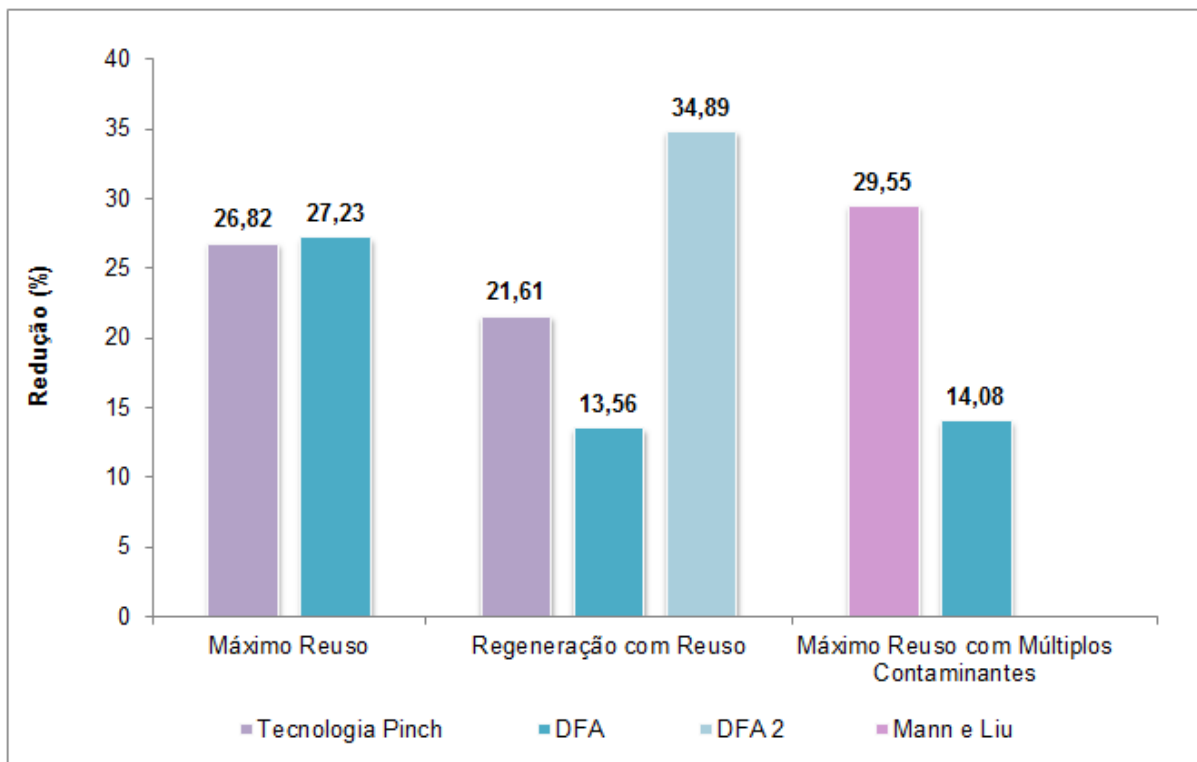


Figura 6.4: Reduções dos custos de investimentos.

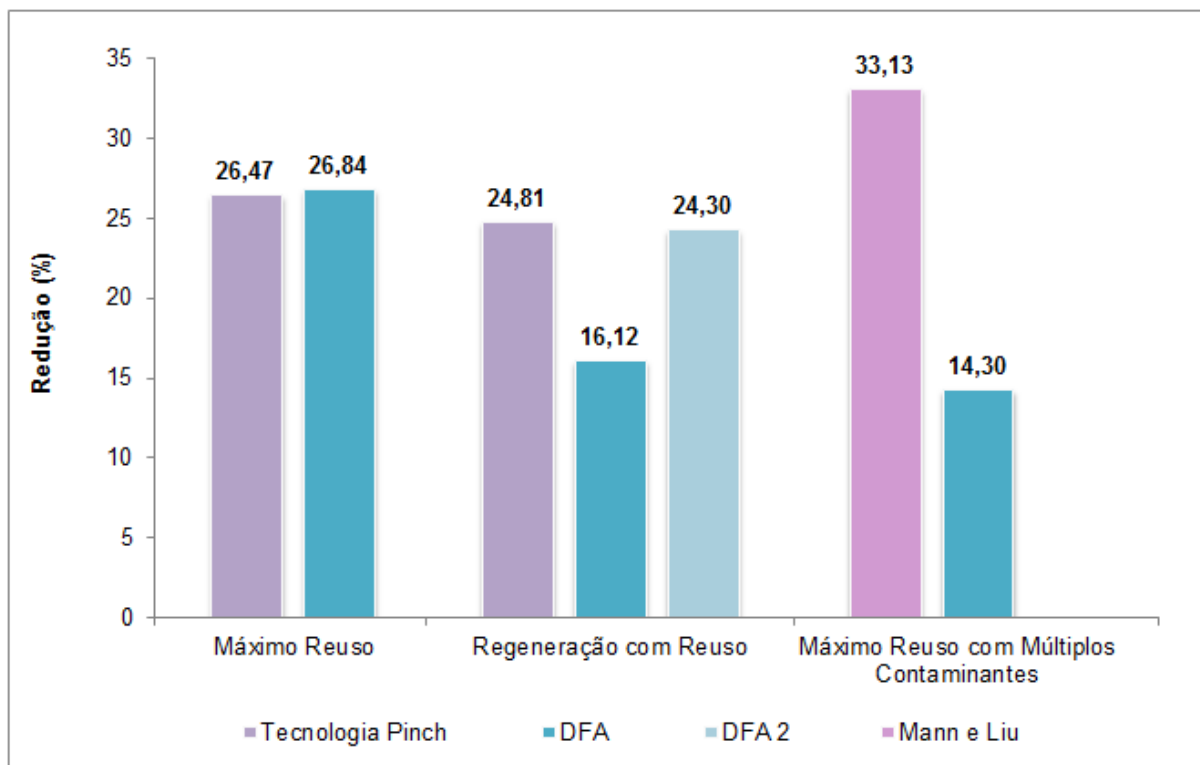


Figura 6.5: Reduções dos custos totais.

Outras alternativas aparentemente menos atrativas também demonstraram boa viabilidade econômica, como as propostas para o caso de máximo reuso. Conforme esperado, os custos calculados para as redes geradas por ambos os métodos para esta opção, tanto de operação quanto de capital, são muito semelhantes, uma vez que as vazões de água primária consumida, de correntes reutilizadas e de efluentes gerados são praticamente idênticas. A implementação da proposta apresentada pelo DFA para este caso possibilitaria uma economia anual de US\$ 216.047, o que corresponde a uma redução de 26,8% dos custos totais anuais da planta.

Contudo, observando-se as Redes de Transferência de Massa geradas pela Tecnologia Pinch (Figura 5.7) e pelo método do DFA (Figura 5.6) para a opção de máximo reuso, nota-se que a rede gerada pelo DFA apresenta maior complexidade, possuindo maior quantidade de pontos de mistura e de divisão de correntes, o que acarreta desvantagens tanto de natureza econômica (uma vez que exigiria maiores investimentos com tubulação e bombeamento) quanto operacional (pois seria requerido um sistema de controle mais robusto). Portanto, dentre estas duas redes, a proposta por Mann e Liu seria a melhor escolha.

É interessante ressaltar também que as redes obtidas para a opção de regeneração com reuso apresentaram maiores custos totais quando comparadas com as redes geradas através da opção de máximo reuso. Estes resultados indicam que, neste caso, a economia no consumo de água e nos gastos envolvidos com o tratamento de final de linha não compensaria os custos relacionados com o processo de regeneração.

Em suma, os resultados obtidos através de ambos os métodos podem ser considerados bastante satisfatórios. O desempenho demonstrado pelo procedimento do Diagrama de Fontes de Água comprova que este método possui aplicação promissora em projetos de integração mássica para minimização do consumo de água em processos industriais, destacando-se, sobretudo, em função de sua enorme praticidade e eficiência.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1. Conclusões

A recente e intensa busca pelo desenvolvimento sustentável provocou mudanças nas estratégias industriais, exigindo uma adaptação das empresas às legislações ambientais quanto à emissão de poluentes. Atualmente, os benefícios proporcionados pela adoção de práticas ambientalmente corretas estão bastante evidentes para grande parte do setor industrial. Empresas consumidoras de elevados volumes de água estão buscando soluções eficazes para enfrentar o problema, como projetos de reuso de efluentes, capazes de minimizar simultaneamente o consumo de água e a geração de efluentes.

O principal objetivo desta dissertação foi a síntese de novas propostas de rede de água dentro de uma planta petroquímica através do método do Diagrama de Fontes de Água, visando contribuir com o meio ambiente através da minimização do consumo de água e da geração de efluentes.

O procedimento do DFA apresenta grandes vantagens frente a outros algoritmos propostos na literatura. A metodologia é de fácil aplicação e todos os cálculos podem ser feitos manualmente, permitindo a interação direta do engenheiro de processos. O DFA é capaz de especificar metas de consumo e de gerar a Rede de Transferência de Massa simultaneamente. Pode ser utilizado em processos com um único ou com múltiplos contaminantes e permite também a incorporação de diversas variáveis ao processo sem a necessidade de modificar a metodologia de cálculo, tais como: múltiplas fontes de água; restrições de vazão; proibições de reuso; operações com perda ou ganho de vazão; ciclos de correntes e processos de regeneração.

A aplicação da metodologia no estudo de caso apresentado possibilitou a identificação de inúmeras possibilidades de reuso de correntes, permitindo a análise de cada proposta de maneira simples e prática, sem depender de programas

computacionais de otimização. Em todas as opções estudadas, gerou-se uma rede de água otimizada com significativa redução do consumo de fonte externa em relação ao consumo original, sendo muitos destes resultados similares ou superiores aos apresentados na literatura. As redes propostas possibilitaram a redução de até 32,7% do consumo de água, de 84% da geração de efluentes e de 26,8% dos custos totais da planta original. Conclui-se, portanto, que o trabalho desenvolvido comprovou a eficiência e a praticidade do procedimento do DFA como ferramenta sistemática de integração mássica.

A petroquímica é um dos setores que mais consomem água. A implantação de projetos de reuso de água em plantas petroquímicas apresenta vantagens que vão além das ambientais. As reduções dos custos relativos à captação de água e ao sistema de tratamento de efluentes promovidas por tais projetos os tornam bastante atrativos economicamente para esta indústria, cuja competitividade está intimamente ligada aos custos operacionais.

7.2. Sugestões para Futuros Trabalhos

A partir dos resultados e das conclusões obtidas na presente dissertação, apresentam-se algumas sugestões para a continuidade deste estudo:

- Desenvolvimento de estudos de minimização onde são incorporadas informações relativas ao layout da planta;
- Incorporação dos gastos com tubulação e com bombeamento às análises econômicas das redes propostas;
- Inclusão de análises de controlabilidade aos estudos de reuso de água;
- Desenvolvimento de modelos econômicos capazes de prever a influência da concentração de contaminantes nos efluentes nos custos operacionais e de capital de processos de regeneração e de tratamento de final de linha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM – Associação Brasileira de Indústria Química. **Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2020**, nov. 2007. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/geral.asp?pag=/publicacoes_migra/info&str_ID=74S>. Acesso em: mar. 2012.

ALMATÓ, M.; SANMARTÍ, E.; ESPUÑA, L.P. Rationalizing the Water Use in the Batch Process Industry. **Computers and Chemical Engineering**, v. 21, p. S971-S976, 1997.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. Wastewater Minimization of Industrial Systems Using an Integrated Approach. **Computers and Chemical Engineering**, v. 22, p. S741-S744, 1998.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The Design of Water-Using Systems in Petroleum Refining Using a Water-Pinch Decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 33-46, 2007.

ALVEZ, R.M.B.; GUARDANIA, R.; BRESCIANIA, A.E.; NASCIMENTO, L.; NASCIMENTO, C.A.O. Water Reuse: A Successful Almost Zero Discharge Case. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 21, p. 1845-1850, 2006.

AMMINUDIN, K.A. et al. Consider Water Reuse Options for your Facility: This Major Company Identified Cost-Effective and Practical Water Minimization and Regeneration Opportunities for a Petrochemical Facility. **Hydrocarbon Processing**, v. 87, n. 12, p. 99-102, 2008.

ANDRADE, J.E.P. et al. **A Indústria Petroquímica**. BNDES, 1995. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/s/conhecimento/bnset/set205.pdf>. Acesso em: set. 2012.

BAGAJEWICZ, M.J. Review of Recent Design Procedures for Water Networks in Refineries and Process Plants. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 2093-2113, 2000.

BARROS, W.P. **Da Outorga do Direito de Uso da Água**. 2005. Palestra proferida no 1º Seminário do Centro de Estudos do Tribunal de Justiça – Direitos da Água em 29 mar. 2005.

BASTOS, V.D. **Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global**. BNDES, 2009. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set205.pdf>. Acesso em: jul. 2012.

BENITO-ALCÁZAR, C. et al. Study of Different Pretreatments for Reverse Osmosis Reclamation of a Petrochemical Secondary Effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 883-889, 2010.

BOIX, M.; PIBOULEAU, L.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; DOMENECH, S. Minimizing Water and Energy Consumptions in Water and Heat Exchange Networks. **Applied Thermal Engineering**, v. 36, p. 442-455, 2012.

BRASKEM. **Relações com Investidores – Histórico e Perfil**. Disponível em: <<http://braskem.riweb.com.br/show.aspx?idCanal=zGFuedDxvOjteueBH/li8Q==>>. Acesso em: out. 2012.

CAMPOS, C.E.P.S.; MARQUES, S.V.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. Water Source Diagram – An Heuristic Algorithmic Methodology for Reduction of Water Consumption. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, p. 1149-1154, 2009.

CARVALHO, D.F.C.; SILVA, L.D.B. **Hidrologia**. Apostila do Curso de Hidrologia, cap. 1, 2006. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.. Disponível em: <<http://www.ufrrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/HIDRO-Cap1-INTRO.pdf>>. Acesso em: mar. 2012.

CARVALHO, R.B.S.; CORDEIRO, A.F.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. Application of Water Source Diagram for Multiple Sources and Multiple Contaminants Processes. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, p. 453-458, 2009.

CASTRO, P.; MATOS, H.A.; FERNANDES, M.C.; NUNES, C.P. Improvements for Mass-Exchange Networks Design. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1649-1665, 1999.

CASTRO, P.; MATOS, H.A.; FERNANDES, M.C.; NUNES, C.P. Redução de Efluentes Através de Integração de Processos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 13. **Anais...** Águas de São Pedro, 2000.

CHAUVEL, A.; LEFEBVRE, G. **Petrochemical Processes – Technical and Economic Characteristics**. Paris: Éditions Technip, 1989.

CRAIDY, P.D.S. **Deterioração em Unidade de Tratamento com Dietanolamina – Mecanismos, Consequências e Métodos de Controle**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

DOYLE, S.J.; SMITH, R. Targeting Water Reuse with Multiple Contaminants. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 75, n. 3, p. 181-189, 1997.

EBRAHIM, M.; AL-KAWARI. Pinch Technology: An Efficient Tool for Chemical-Plant Energy and Capital-Cost Saving. **Applied Energy**, v. 65, p. 45-49, 2000.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of Mass Exchange Networks. **American Institute of Chemical Engineering Journal**, v. 35, n. 8, p.1233-1244, 1989.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Automatic Synthesis of Mass Exchange Networks with Single Component Targets. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 2813-2831, 1990a.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Simultaneous Synthesis of Mass-Exchange and Regeneration Networks. **AIChE Journal**, v. 36, n. 8, p. 1209-1219, 1990b.

EL-HALWAGI, M.M. **Pollution Prevention Through Process Integration: Systematic Design Tools**. San Diego: Academic Press, 1997.

ELKIND, R. **Utilidades – Sistema de Águas**. Curso de Formação de Operadores de Refinaria, Petrobras, Curitiba, 2002.

FARIA, D.C. **Reuso das Correntes de Efluentes Aquosos em Refinarias de Petróleo**. 2004. 246 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FARIA, D.C.; BAGAJEWICZ, M.J. On the Appropriate Modeling of Process Plant Water Systems. **American Institute of Chemical Engineers - AIChE**, v. 56, 2010.

FIESP/CIESP – Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo. **Água: Quanto Ela Realmente Custa para a sua Empresa?** Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/agua_quanto_custa.pdf>. Acesso em: mar. 2012.

FLEMING, R.G.; HAROLD, D. Water Reuse: A Texas Necessity. **Water Pollution Control Federation Journal**, v. 41, n. 9, p. 1564-1569, 1969.

FONTANA, D. et al. Balanço Hídrico – Uma Nova Sistemática. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 2. **Anais...** Curitiba, 2004. Não paginado.

FOO, D.C.Y. State-of-the-Art Review of Pinch Analysis Technique for Water Network Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 5125-5159, 2009.

FRACALANZA, A.P.; CAMPOS, V.N. Produção Social do Espaço Urbano e Conflitos pela água na Região Metropolitana de São Paulo. **São Paulo em Perspectiva**, v. 20, n. 2, p. 32-45, 2006.

FRANCISCO, M.H. **Vídeos Experimentais para o Ensino de Química**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FRASER, D.M.; HALLALE, N. Retrofit of Mass Exchange Networks Using Pinch Technology. **AIChE Journal**, v. 46, n. 10, 2000.

GALAN, B.; GROSSMANN, I.E. Optimal Design of Distributed Wastewater Treatment Networks. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 37, p. 4063-4048, 1998.

GALIL, N.; REBHUN, M. Multiple Technological Barriers Combined with Recycling of Water and Oil in Wastewater Treatment of a Coastal Petrochemical Complex. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 12, p. 277-282, 1992.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas**. BNDES, 2005. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set205.pdf>. Acesso em: ago. 2012.

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

GOMES, J.F.S.; 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.

GOMES, L.G. **Análise da Integração Refino-Petroquímica – Oportunidades Econômicas, Estratégicas e Ambientais**. 2011. 268 f. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GÓMEZ, J., SAVELSKI, M.J.; BAGAJEWICZ, M.J. On a Systematic Design Procedure for Single Component Water Utilization Systems in Process Plants. **Chem. Eng. Communications**, v. 186, p. 183-203, 2001.

GONÇALVES, N.M.F. Programa de Minimização de Efluentes Líquidos na Indústria – Estudo de Caso Polibrasil. In: ENCONTRO DE PRODUTORES E CONSUMIDORES DE GASES INDUSTRIAIS, 16. **Anais...** Salvador: ABMATERIAIS, 2001, 22 p.

GUIMARÃES, E.M. **Causas e Formas de corrosão na Unidade de Recuperação de Enxofre da Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS)**. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

HALLALE, N.; FRASER, D.M. Capital Cost Targets for Mass Exchange Networks. A Special Case: Water Minimization. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 293-313, 1998.

HEMAIS, C.A.; BARROS, H.M.; PASTORINI, M.T.O. Processo de Aquisição de Tecnologia pela Indústria Petroquímica Brasileira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 190-200, 2001.

HESPANHOL, I. Potencial de Reuso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria, Municípios, Recarga de Aquíferos. **Bahia Análise & Dados**, v. 13, n. especial, p. 411-437, 2003.

HIGGINS, T.E. **Pollution Prevention Handbook**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995, 556 p.

IMMICH, A.P.S. et al. Application of the Water Source Diagram (WSD) Procedure to Water use Minimization in a Batch Process. In: EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 6. **Anais...** Copenhagen, 2007. 14 p.

KIPERSTOK, A. et al. Minimização do Uso da Água na Indústria Através da Parceria entre Universidade e Empresas: O Projeto Braskem-Água. **Bahia Análise & Dados**, v. 13, n. especial, p. 557-566, 2003.

KOPPOL, A.P.R.; BAGAJEWICZ, M.J.; DERICKS, B.J.; SAVELSKI, M.J. On Zero Water Discharge Solutions in Process Industry. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 151-171, 2003.

KRAEMER, C.F. **Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria**. 2009. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KUMARAPRASAD, G.; MUTHUKUMAR, K. Design of Mass Exchange Network and Effluent Distribution System for Effective Water Management. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 1580-1593, 2009.

KUO, W.C.J.; SMITH, R. Designing for the Interactions Between Water-Use and Effluent Treatment. **Transactions of International Chemical Engineering Part A**, v. 76, p. 287-301, 1998.

LAZAROVA, V. et al. Role of Water Reuse for Enhancing Integrated Water Management in Europe and Mediterranean Countries. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 25-33, 2001.

LIMA/COPPE/UFRJ - Laboratório Interdisciplinar de Meio-Ambiente. **Avaliação Ambiental Estratégica do Pólo Minero-Industrial de Corumbá e Influências sobre a Planície Pantaneira (PPE 9134)**, cap. 2, p. 11-14, 2008. Disponível em: <http://www.lima.coppe.ufrj.br/files/aaepantanal/Cap2_Descricao_Empreendimentos.pdf>. Acesso em: out. 2012.

MAJOZI, T. Wastewater Minimisation Using Central Reusable Water Storage in Batch Plants. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, p. 1631-1646, 2005.

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

MARQUES, S.V. **Minimização do Consumo de Água e da Geração de Efluentes Aquosos – Estudos de Caso**. 2008. 212 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARQUES, S.V.; PESSOA, F.L.P. Aplicação do Diagrama de Fontes de Água na Redução do Consumo de Água na Indústria Têxtil. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 9, n. 1, jun. 2009.

MELO, A.R. **Uso Integrado e Eficiente da Água nas Indústrias Têxteis Catarinenses**. 2008. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

MIRRE, R.C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F.L.P. Reuso de Efluentes Industriais em Refinarias de Petróleo Usando o Método DFA para Sistemas Regenerativos. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 6, n. 3, 2011.

MONTENEGRO, R. **BNDES 50 anos - Histórias Setoriais: O Setor Petroquímico**. BNDES, 2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/livro_setorial/setorial09.pdf>. Acesso em: ago. 2012.

MOREIRA, R.C. **Minimização de Efluentes em uma Unidade de Tratamento de Água Industrial**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

MUSTAFA, G.S. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**. 1998. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

NACE – National Association of Corrosion Engineers. **Standard MR0103-2010: Standard Practice. Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments**. Houston: NACE International, 2010, 38 p.

NOGUEIRA, D. Pré-sal Pode Triplicar Reservas Brasileiras. **Portos e Navios**, 05 nov. 2012. Noticiário Cotidiano - Indústria Naval e Offshore. Disponível em: <<http://www.portosenavios.com.br/site/noticias-do-dia/industria-naval-e-offshore/19692-pre-sal-pode-triplicar-reservas-brasileiras>>. Acesso em: nov. 2012.

OLESEN, S.G.; POLLEY, G.T. A Simple Methodology for the Design of Water Networks Handling Single Contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, n. 4, p. 420-426, 1997.

OLIVEIRA-ESQUERRE, K. et al. Bacia do Complexo Básico e Barreira Hidráulica: Reuso de Água para Fins Industriais. In: CONGRESSO TÉCNICO BRASKEM. **Anais...** Salvador, 2006. Não paginado.

O que é Sustentabilidade? **Rio+20 – O Futuro que Queremos**. Disponível em: <<http://www.ofuturoquenoseremos.org.br/sustainability.php>>. Acesso em: jun. 2012.

PALLEROSI, G.G.; KERBAUY, M.T.M. O Reuso de Água no Polo Petroquímico do ABC Paulista e o Paradigma das Tecnologias Ambientais. In: ENCONTRO NACIONAL DA ANPPAS, 5. **Anais eletrônicos...** Florianópolis, 2010, 20 p. Disponível em: <<http://anppas.org.br/encontro5/cd/artigos/GT9-6-15-20100827144941.pdf>>. Acesso em: jul. 2012.

PATIÑO, J.M.; MARTÍN, P.N.; SERRA, L.M.; VERDA, V. Systematic Approach for the Synthesis of Water and Energy Networks. **Applied Thermal Engineering**, v. 48, p. 458-464, 2012.

PERAZZO, C. et al. Estratégia de Redução de Efluentes Líquidos não Contínuos, numa Petroquímica, em Procedimentos de Parada e Partida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 2. **Anais...** Curitiba, 2004. Não paginado.

POLLO, L.D. **Reaproveitamento de Águas e Efluentes Inorgânicos de uma Indústria Petroquímica**. 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

POMBO, F.R.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. An Analysis of Water Management in Brazilian Petroleum Refineries Using Rationalization Techniques. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 172-179, 2013.

SANTOS, G.S.; MIGUEL, E.D. **Oportunidades para Redução de Efluentes Líquidos Industriais – Caso da OPP Química S.A.** 2002. Paginação Irregular. Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria. Universidade Federal da Bahia, Salvador.

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

SAUTCHÚK, C.A. et al. **Conservação e Reuso de Água – Manual de Orientações para o Setor Empresarial**, v. 1. Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo – FIESP/CIESP. Disponível em: <http://www.ciesp.com.br/ciesp/conteudo/reuso_agua.pdf>. Acesso em: mar. 2012.

SAVELSKI, M.J.; BAGAJEWICZ, M.J. On the Optimality of Water Utilization Systems in Process Plants with Single Contaminants. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5035-5048, 2000a.

SAVELSKI, M.J.; BAGAJEWICZ, M.J. Design of Water Utilization Systems in Process Plants with a Single Contaminant. **Waste Management**, v. 20, p. 659-664, 2000b.

SAVELSKI, M.J.; BAGAJEWICZ, M.J. Algorithmic Procedure to Design Water Utilization Systems Featuring a Single Contaminant in Process Plants. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1897-1911, 2001.

SAVELSKI, M.; BAGAJEWICZ, M. On the Necessary Conditions of Optimality of Water Utilization Systems in Process Plants with Multiple Contaminants. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 5349-5362, 2003.

SOUZA, A.A.U. et al. Application of Water Source Diagram (WSD) Method for the Reduction of Water Consumption in Petroleum Refineries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, p. 149-154, 2009.

SOUZA, A.A.U. et al. The Modified Water Source Diagram Method Applied to Reuse of Textile Industry Continuous Washing Water. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1405-1411, 2010.

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

TAKAMA, N.; KURIYAMA, T.; SHIROKO, K.; UMEDA, T. Optimal Allocation in a Petroleum Refinery. **Computers and Chemical Engineering**, v. 4, p. 251-258, 1980.

TELES, J.P.; CASTRO, P.M.; NOVAIS, A.Q. LP-Based Solution for the Optimal Design of Industrial Water Networks with Multiple Contaminants. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 376-394, 2008.

THE WORLD BANK GROUP. **Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production**. Washington: World Bank Publications, 1999, p. 371-376.

TUCCI, C.E.M.; HESPANHOL, I.; NETTO, O.M.C. A Gestão da Água no Brasil: Uma Primeira Avaliação da Situação Atual e das Perspectivas para 2025. **South America Technical Advise Committee of the Global Water Partnership**, 139 p., 2000. Disponível em: <<http://www.rhama.net/download/artigos/artigo30.pdf>>. Acesso em: abr. 2012.

ULLMER, C.; KUNDE, N.; LASSAHN, A.; GRUHN, G.; SCHULZ, K. WADO: Water Design Optimization Methodology and Software for the Synthesis of Process Water Systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 5, p. 485-494, 2005.

VAN DER LEEDEN, F.; TROISE, F.L.; TODD, D.K. **The Water Encyclopedia**. 2nd ed. Michigan: Lewis Publishers, 1990, 808 p.

WANG, Y.P.; SMITH, R. Wastewater Minimisation. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 7, p. 981-1006, 1994.

WANG, Z.F.; ZHAO, H.P.; LIU, Z.Y. Design of Water-Using Networks by Combining the Concentration Potential Concepts with an LP Approach. **Chemical Engineering Science**, v. 69, n. 1, p. 565-570, 2012.

WILSON, S.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Minimum Utility Cost for a Multicomponent Mass Exchange Operation. **Chemical Engineering Science**, v. 22, p. 3887-3896, 1998.

WONG, J.M. Testing and Implementation of an Advanced Wastewater Reclamation and Recycling System in a Major Petrochemical Plant. **Water Science Technology**, v. 42, n. 5-6, p. 23-27, 2000.

XAVIER, M.F. **Reuso e Minimização do Consumo de Água em Indústrias Químicas Utilizando a Regeneração Diferenciada de Contaminantes**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

YANG, Y.H.; LOU, H.H.; HUANG, Y.L. Synthesis of an Optimal Wastewater Reuse Network. **Waste Management**, v. 20, p. 311-319, 2000.

ZBONTAR, L.; GLAVIC, P. Total Site: Wastewater Minimization – Wastewater Reuse and Regeneration Reuse. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 30, p. 261-275, 2000.