UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

NATHALIA OLIVEIRA DOS SANTOS XAVIER

AVALIAÇÃO DE FONTES DE REÚSO DE ÁGUAS EM USINA TERMOELÉTRICA

RIO DE JANEIRO

2020

AVALIAÇÃO DE FONTES DE REÚSO DE ÁGUAS EM USINA TERMOELÉTRICA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Lídia Yokoyama, D. Sc. Reinaldo Coelho Mirre, D. Sc.

Rio de Janeiro - RJ

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

 Oliveira dos Santos Xavier, Nathalia
 AVALIAÇÃO DE FONTES DE REÚSO DE ÁGUAS EM USINAS TERMOELÉTRICAS / Nathalia Oliveira dos Santos Xavier. -- Rio de Janeiro, 2020. 234 f.
 Orientadora: LÍDIA YOKOYAMA. Coorientadora: REINALDO COELHO MIRRE. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2020.
 REÚSO. 2. DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA. 3. OSMOSE INVERSA. 4. NANOFILTRAÇÃO. 5. TERMOELÉTRICA. I. YOKOYAMA, LÍDIA, orient. II. COELHO MIRRE, REINALDO, coorient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO NATHALIA OLIVEIRA DOS SANTOS XAVIER

AVALIAÇÃO DE FONTES DE REÚSO DE ÁGUAS EM USINA TERMOELÉTRICA

Tese de Doutorado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Rio de Janeiro, de de 2020.

Aprovada por:

Profª. Lídia Yokoyama, D.Sc. - Orientadora, Escola de Química / UFRJ

Prof. Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc. - Coorientador, SENAI-CIMATEC

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. - Centro Universitário SENAI CIMATEC

Andrea Azevedo Veiga, D.Sc. – Cenpes / Petrobras

Ysrael Marrero Vera, D.Sc. – CETEM

Prof. Alfredo Akira Ohnuma Júnior, D.Sc. - UERJ

Rio de Janeiro

2020

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese de Doutorado aos meus pais por me mostrarem desde cedo a importância do conhecimento e ao meu esposo por todo apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para chegar até este momento.

Agradeço a meus pais por toda formação, carinho e apoio, mas principalmente por me mostrarem desde cedo o valor do conhecimento.

Agradeço a meu esposo por todo apoio, compreensão, carinho e parceria.

Aos meus orientadores Lídia Yokoyama e Reinaldo Mirre, agradeço pelo trabalho desempenhado juntos e pela oportunidade de aprendizado.

Ao Ewerton Emmanuel Calixto, agradeço pelo compartilhamento de conhecimento, pela disponibilidade e pela parceria.

Não poderia deixar de agradecer a Aline Maia pelo apoio e carinho, pois sem tudo isso certamente o caminho teria sido muito mais difícil.

Agradeço aos membros da banca pelas contribuições.

Agradeço aos amigos do LABTARE por serem tão acolhedores, proporcionando um ambiente de trabalho que faz a diferença nos dias mais difíceis. Em especial aos técnicos Leandro Matosinhos e Déborah Bispo por toda ajuda e amizade.

E por fim agradeço ao EPQB por me proporcionar viver esta experiência e adquirir conhecimento com profissionais tão qualificados.

RESUMO

O descarte de efluentes e seu consequente impacto ambiental somando-se à grave crise hídrica representam um panorama que demanda medidas de reutilização da água em todo o mundo por questões ambientais e econômicas. Neste cenário, tornam-se cada vez mais necessários estudos que auxiliem a gestão dos recursos hídricos. Este trabalho propõe uma sistematização para aplicar o método Diagrama de Fontes de Água (DFA) de forma teórica e prática, e testar as rotas de tratamento propostas em escala de bancada. Um estudo de caso foi conduzido a partir de dados obtidos em uma usina termoelétrica, localizada no Estado do Ceará, Brasil. Visando ao reúso em sistemas de resfriamento, optou-se por trabalhar com os íons sílica, cloreto, cálcio, sulfato e magnésio como contaminantes, uma vez que estes podem causar problemas de corrosão e incrustação nos sistemas. Ao aplicar o método DFA diversos cenários foram gerados e em seguida realizada a validação teórica, denominada análise de sensibilidade, que revelou uma variação média no consumo mínimo total de água entre 0,7% a 8,5% considerando o conjunto de dados mínimos e médios analisados. Este resultado ratifica a representatividade do uso de dados médios pelo método para o cálculo da concentração de contaminantes em suas fontes internas e/ou externas. Já a validação prática consistiu na mistura das correntes em laboratório, conforme proposto pelo cenário simulado; o resultado foi analisado por cromatografia iônica e apresentou erro experimental entre as concentrações esperada e medida na faixa de 0,21% a 3,22%, sendo valores considerados baixos, corroborando a validade do método. Foi proposto um pré-tratamento por ultrafiltração (UF) para reduzir os parâmetros caborno orgânico dissolvido (COD) e índice de densidade de sedimentos (IDS) e proteger as membranas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI); os testes foram conduzidos sob pressões de 0,5 bar a 3,0 bar com membrana de 5kDa e a condição selecionada foi 2,5 bar, que apresentou remoção de COD de aproximadamente 43,3% e IDS final de 2,03. O permeado produzido por UF foi submetido a NF e OI sob as pressões de 10 bar, 15 bar e 20 bar em ambos os casos. Para a NF utilizou-se a membrana NF090, a condição selecionada foi 20 bar e a remoção média de íons foi de aproximadamente 98%; para OI utilizou-se a membrana BW30-4040, e a condição selecionada foi 15 bar; a remoção média de íons de cerca de 99%. Ambos os processos (NF e OI) são viáveis em níveis de adequação para reúso. A redução no volume de captação de água limpa é de 19,5 m³/h e 118,48 m³/h para os processos de NF e OI, respectivamente e a economia total no processo, considerando a redução no efluente gerado $(225,25 \text{ m}^3/\text{h})$ é R\$ 1.133.453,52/mês e R\$ 1.432.829,52/mês para os processos de NF e OI, respectivamente.

Palavras-chave: reúso; diagrama de fontes de água; osmose inversa; nanofiltração; termoelétrica.

ABSTRACT

Disposal of effluents and their consequent environmental impact is added to the serious water crisis represent a panorama that demands more measures to reuse water worldwide for environmental and economic issues. In this scenario, studies that help the management of water resources are becoming increasingly necessary. This work proposes a systematization to validate the Waste Source Diagram (WSD) method in a theoretical and practical way and tests the treatment routes proposed in bench scale. A case study was conducted from data obtained at a thermoelectric plant, located in the State of Ceará, Brazil. In order to reuse in cooling systems, it was decided to work with the ions silica, chloride, calcium, sulfate and magnesium as contaminants, since these can cause problems of corrosion and scaling in the systems. When applying the WSD method, several scenarios were generated and then the theoretical validation, called sensitivity analysis, was carried out, which revealed an average variation in minimum total water consumption between 0.7% to 8.5% considering the set of minimum and average data analyzed. This result confirms the representativeness of the use of average data by the method for calculating the concentration of contaminants in their internal and / or external sources. Practical validation consisted of mixing stream in the laboratory, as proposed through simulation; the result was analyzed by ion chromatography and showed experimental error an average variation between the expected concentrations and measured in the range of 0.21% to 3.22%, values considered low corroborating the validity of the method. Pre-treatment by ultrafiltration (UF) was proposed to reduce the dissolved organic carbon (DOC) and sediment density index (SDI) parameters and protect the membranes from nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO); the tests were carried out under pressures from 0.5 bar to 3.0 bar with a 5kDa membrane and the selected condition was 2.5 bar, which showed DOC removal of approximately 43.3% and SDI of 2.03. The permeate produced by UF was subjected to NF and RO under the pressure of 10 bar, 15 bar and 20 bar in both cases. For the NF, the NF090 membrane was used, the selected condition was 20 bar and the average ion removal was approximately 98%; for RO the BW30-4040 membrane was used and the selected condition was 15 bar; an average ion removal of about 99%. Both processes are feasible in terms of adequacy for reuse. The reduction in the volume of freshwater captation is 19.5 m^3/h e 118.48 m^{3} /h for the NF and RO processes, respectively and the total savings in the process, considering the reduction in the generated effluent (225.25 m^3/h) is R\$ 1,133,453.52 /month and R\$ 1,432,829.52 /month for the NF and RO processes, respectively.

Keywords: reuse; water sources diagram; reverse osmosis; nanofiltration; thermoelectric.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1: Pegada hídrica da água per capita (m ³ /cap) e população (milhões) | 5 |
|---|----|
| Figura 2:Indicador de estresse hídrico por região hidrográfica | 7 |
| Figura 3: Representação esquemática de uma usina termoelétrica à carvão3 | 9 |
| Figura 4: Imagem do funcionamento de torres de resfriamento abertas com recirculação4 | .3 |
| Figura 5: Formas de minimização do consumo de água primária, através de (a) reúso; (l | 5) |
| regeneração com reúso; e (c) regeneração com reciclo5 | 0 |
| Figura 6: Fluxograma da geração de efluentes ϵ | 8 |
| Figura 7: Representação de um processo de separação por membranas7 | 2 |
| Figura 8: (a) Representação esquemática do fluxo osmótico, (b) Equilíbrio osmótico, (c) Ol | [|
| | 6 |
| Figura 9: Ilustração de uma planta de osmose inversa | 7 |
| Figura 10: Fenômeno de polarização de concentração8 | 0 |
| Figura 11: Queda no fluxo de permeado causada pela polarização de concentração devido | à |
| formação de incrustações | 2 |
| Figura 12: Principais etapas da metodologia | 8 |
| Figura 13: Etapas do levantamento de dados9 | 1 |
| Figura 14: Fluxograma representativo das correntes hídricas da usina termoelétrica utilizad | la |
| neste estudo. (D) ponto de divisão de uma corrente; (M) ponto de mistura de correntes. O açuc | le |
| representa o ponto de água captada que é utilizada para o abastecimento9 | 5 |
| Figura 15: Esquema ilustrativo que representa a elaboração do DFA para casos de un | m |
| contaminante9 | 7 |
| Figura 16: Representação da etapa 1 da elaboração do DFA9 | 8 |
| Figura 17: Representação da etapa 2 da elaboração do DFA9 | 9 |
| Figura 18: Representação da etapa 3 da elaboração do DFA10 | 0 |
| Figura 19: Representação da etapa 4 da elaboração do DFA10 |)1 |
| Figura 20: Fluxograma gerado a partir do diagrama apresentado na Figura 1910 |)1 |
| Figura 21: Esquema ilustrativo que representa a elaboração do DFA para casos de múltiple | os |
| contaminantes10 |)3 |
| Figura 22: Diagrama para o exemplo de caso com múltiplos contaminantes |)7 |
| Figura 23: Rede de transferência de massa correspondente à Figura 2210 |)7 |
| Figura 24: Etapas do procedimento para análise de sensibilidade do método DFA | 19 |

| Figura 25: Esquema da verificação experimental do método DFA | 110 |
|---|-----------|
| Figura 26: Esquema da sistematização do tratamento | 113 |
| Figura 27: Etapas e técnicas empregadas na validação da proposta de tratamento | 114 |
| Figura 28: Representação esquemática da análise de IDS | 115 |
| Figura 29: Equipamento de ultrafiltração | 116 |
| Figura 30: Equipamento utilizado para os testes de nanofiltração e osmose inversa | 117 |
| Figura 31: Fluxograma representativo do balanço hídrico para ciclo de concentração |) 13,11 |
| | 124 |
| Figura 32: DFA para cenário de máximo reúso sem regeneração | 126 |
| Figura 33: Fluxograma para cenário de máximo reúso sem regeneração | 127 |
| Figura 34: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (UT) | 129 |
| Figura 35: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (UT) | 131 |
| Figura 36: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Nanofiltração) | 132 |
| Figura 37: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (Nanofiltração |) 134 |
| Figura 38: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inversa) | 136 |
| Figura 39: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inver | rsa). 137 |
| Figura 40: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inversa) | somente |
| para vazão de abastecimento | 139 |
| Figura 41: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (osmose | inversa) |
| somente para vazão de abastecimento | 140 |
| Figura 42: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 1 com ciclo de concentração | 6 143 |
| Figura 43: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 1 com ciclo de conc | entração |
| 6 | 144 |
| Figura 44: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 3 com ciclo de concentração | 6 145 |
| Figura 45: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 3 com ciclo de conce | entração |
| 6 | 146 |
| Figura 46: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 4 com ciclo de concentração | 6 147 |
| Figura 47: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 4 com ciclo de conc | entração |
| б | 148 |
| Figura 48: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 2 com ciclo de concentração | 6 149 |
| Figura 49: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 2 com ciclo de conc | entração |
| 6 | 150 |

| Figura 50: Diagrama para análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de concentração 6. |
|---|
| |
| Figura 51: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de |
| concentração 6 |
| Figura 52: Diagrama para análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de concentração 6. |
| |
| Figura 53: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE (dados médios) |
| com ciclo de concentração 6154 |
| Figura 54: Diagrama para análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de concentração 6. |
| |
| Figura 55: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE (dados médios) |
| com ciclo de concentração 6156 |
| Figura 56: Variação do consumo mínimo total de água para dados mínimos e médios157 |
| Figura 57: Permeabilidade hidráulica da membrana de ultrafiltração (UF)161 |
| Figura 58: Fluxo de permeado para ultrafiltração para diferentes pressões na membrana de UF. |
| |
| Figura 59: Percentual de remoção de carbono orgânico dissolvido162 |
| Figura 60: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração (NF)165 |
| Figura 61: Fluxo de permeado para nanofiltração em diferentes pressões na membrana de NF. |
| |
| Figura 62: Permeabilidade hidráulica da membrana de osmose inversa (OI)168 |
| Figura 63: Fluxo de permeado para osmose inversa em diferentes pressõesna membrana de OI. |
| |
| Figura 64: Redução na captação de água bruta para NF e OI172 |
| |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1: Tipos de sistemas de resfriamento e potencial para incrustação | 44 |
|---|----------|
| Tabela 2: Exemplos brasileiros de reúsos internos e externos | 52 |
| Tabela 3: Categorias de água de reúso e aplicações | 53 |
| Tabela 4: Exemplos de reúso em torres de resfriamento | 55 |
| Tabela 5: Valores de referência de qualidade de água de reposição para torres de resfri | amento |
| | 56 |
| Tabela 6: Tipos de tratamento de efluentes. | 68 |
| Tabela 7: Exemplos sobre o uso de tratamentos para água de abastecimento em t | orre de |
| resfriamento | 70 |
| Tabela 8: Principais membranas, características e aplicações usuais | 74 |
| Tabela 9: Lista de amostras e suas respectivas origens. | 92 |
| Tabela 10: Identificação de contaminantes. | 92 |
| Tabela 11: Identificação de fontes externas (FE). | 93 |
| Tabela 12: Concentração de contaminantes de cada fonte externa. | 94 |
| Tabela 13: Resumo da identificação e vazões totais das correntes | 96 |
| Tabela 14: Limites de concentração permitidas no efluente final | 96 |
| Tabela 15: Dados do problema exemplo (WANG; SMITH, 1994a) | 98 |
| Tabela 16: Dados do exemplo (WANG; SMITH, 1994b) | 102 |
| Tabela 17: Ajuste da concentração de B na operação 1 | 104 |
| Tabela 18: Matriz com concentrações ajustadas. | 106 |
| Tabela 19: Novos dados baseados nos ajustes do contaminante de referência | 106 |
| Tabela 20: Metodologias de análise | 112 |
| Tabela 21: Classificação da amostra pelo parâmetro IDS ₁₅ | 116 |
| Tabela 22: Caracterização das amostras de agosto de 2015 | 118 |
| Tabela 23: Caracterização das amostras de novembro de 2015 | 119 |
| Tabela 24: Caracterização das amostras de fevereiro de 2017 | 120 |
| Tabela 25: Comparação entre os padrões de qualidade para água de abastecimento de | torre de |
| resfriamento estabelecidos pela empresa e descritos na literatura | 121 |
| Tabela 26: Dados Limites de contaminantes para ciclo de concentração 13,11 | 125 |
| Tabela 27: Dados de eficiência para um processo de NF | 132 |
| Tabela 28: Dados de eficiência para um processo de osmose inversa. | 135 |

| Tabela 29: Valores de concentração dos contaminantes das fontes externas para um | i ciclo de |
|--|------------|
| concentração de 6 | |
| Tabela 30: Composição do efluente final. | |
| Tabela 31: Dopagem da amostra. | |
| Tabela 32:Análise de IDS ₁₅ | |
| Tabela 33: Critérios para classificação da amostra pelo parâmetro IDS | |
| Tabela 34:Caracterização de permeado da nanofiltração | |
| Tabela 35:Caracterização de permeado da osmose inversa | |
| Tabela 36: Comparativo de custos para NF e OI | |

LISTA DE SIGLAS

A: Área de permeação da membrana, m² ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas ANA: Agência Nacional de Águas CAGEPA: Companhia de água e esgoto da Paraíba CAPEX: Capital Expenditure CC: Ciclo de concentração Cf: Concentração final do contaminante na corrente do intervalo considerado Ci: Concentração inicial do contaminante na corrente do intervalo considerado Cin: Concentração de entrada de um componente na operação cm: Centímetro CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente Contaminante A: TAG relativo à sílica Contaminante B: TAG relativo à cálcio Contaminante C: TAG relativo à cloreto Contaminante D: TAG relativo à sulfato Contaminante E: TAG relativo à magnésio COD: Carbono orgânico dissolvido COT: Carbono orgânico total Cout: Concentração de saída de um componente na operação CNRH: Conselho Nacional de Recursos Hídricos Da: Dalton DFA: Diagrama de Fontes de Água DFE: Diagrama de Fontes de Efluentes DIV: Divisão de correntes DOW: Dow Chemical Company DQO: Demanda Química de Oxigênio ED: Eletrodiálise EDP: Energia de Portugal EPA: Environmental Protection Agency EPRI: Eletric Power Research Institute ETA: Estação de Tratamento de Água

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto ETN: Effluent Treatment Network FE: Fonte externa GAMS: General Algebraic Modeling System IDS: Índice de densidade de sedimentos IDS₅: Índice de densidade de sedimentos para 5 minutos, m⁻¹ IDS_{10} : Índice de densidade de sedimentos para 10 minutos, m⁻¹ IDS₁₅: Índice de densidade de sedimentos, para 15 minutos, m⁻¹ J: Fluxo volumétrico através da membrana, L/h. m² Lp: Permeabilidade hidráulica, L/h m².bar m: Metro MF: Microfiltração mg/L: Miligrama por litro M: Mistura de correntes MINEA: Minimização de Efluentes Aquosos MINLP: Programação Não Linear Inteira Mista, na sigla em inglês um: Micrômetro mm: Milímetro NBR: Norma Brasileira NF: Nanofiltração nm: Nanômetro NTU: Unidade de turbidez nefelométrica OI: Osmose inversa **OPEX:** Operational Expenditure PAC: Policloreto de alumínio pH: Potencial hidrogeniônico PNRH: Política Nacional de Recursos Hídricos PSM: Processo de separação por membranas RoW: Resto do mundo SDT: Sólidos dissolvidos totais SST: Sólidos suspensos totais TR01: TAG relativo à torre de resfriamento 01

TR02: TAG relativo à torre de resfriamento 02

TR03: TAG relativo à torre de resfriamento 03
TVA: *Tennessee Valley Authority*UF: Ultrafiltração
UT: Unidade de Tratamento
UV: Radiação ultravioleta
WAMEN: *Water Allocation and Mass Exchange Network*WAP: *Water Allocation Problem*

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP: Variação de pressão de operação

 $\Delta \pi$: Variação de pressão osmótica

 ΔC_{ik} : Diferença de concentração do contaminante i na operação k

 ΔC_{jk} : Diferença de concentração do contaminante j na operação k

Δmki: carga de contaminantes transferidos na operação K, no intervalo i

C_{fi}: Concentração final de contaminantes no intervalo i

Cii: Concentração inicial de contaminantes no intervalo i

Cfk, max: Concentração final máxima do contaminante na operação k

Cik, max: Concentração inicial máxima do contaminante na operação k

Ce,ref, i: Concentração de entrada do contaminante de referência i

C_{s,ref, i}: Concentração de saída do contaminante de referência i

f_{Lk}: Vazão limite para operação k

f_{pki}^e: Vazão de água requerida de uma fonte externa por uma operação k, num intervalo i

 f_{pki}^{i} : Vazão de água requerida de uma fonte interna por uma operação k, num intervalo i

Nfiai,i: número de fontes internas disponíveis no intervalo i

Rik: Restrição da concentração do contaminante i na operação k

Sumário

| 1. Introdução | 30 |
|---|--------------|
| 2. Objetivos | 33 |
| 2.1 Objetivo geral | 33 |
| 2.2 Objetivos específicos | 33 |
| 3. Revisão de Literatura | 34 |
| 3.1 Os recursos hídricos no âmbito mundial | 34 |
| 3.2 A situação hídrica no Brasil | 36 |
| 3.3 Consumo de água em usinas termoelétricas | 38 |
| 3.4 Considerações sobre torres de resfriamento | 41 |
| 3.5 Considerações sobre reúso | 46 |
| 3.5.1 Aplicações e tipos de reúso | 48 |
| 3.6 Reúso em torres de resfriamento e casos de termoelétricas | 53 |
| 3.6.1 Fenômenos de incrustação e corrosão em torres de resfriamento | 57 |
| 3.7 Histórico da legislação brasileira sobre reúso de águas | 59 |
| 3.8 Considerações sobre a Integração de Processos | 61 |
| 3.8.1 Síntese de redes de águas: contribuição do método Diagrama de Fontes de (DFA) | e Água 63 |
| 3.9 Tratamento de Efluentes | 68 |
| 3.10 Processos de Separação por Membranas (PSM) | 71 |
| 3.10.1 Tipos de membranas | 73 |
| 3.10.1.1 Microfiltração (MF) | 74 |
| 3.10.1.2 Ultrafiltração (UF) | 75 |
| 3.10.1.3 Nanofiltração (NF) | 75 |
| 3.10.1.4 Osmose Inversa (OI) | 76 |
| 3.10.2 Parâmetros controlados nos processos de separação por membranas (PSM) | 78 |

| 3.10.2.1 Permeabilidade (Lp) e Fluxo (J)78 |
|--|
| 3.10.2.2 Rejeição (R%) |
| 3.10.2.3 Grau de recuperação (GR) |
| 3.10.3 Problemas associados aos PSM80 |
| 3.11 Pré-tratamento |
| 3.12 Comentários Gerais |
| 4. Metodologia |
| 4.1 Levantamento de dados91 |
| 4.1.1 Identificação de dados91 |
| 4.1.2 Seleção de contaminantes |
| 4.1.3 Identificação de Fontes Externas (FE)93 |
| 4.1.4 Elaboração dos balanços hídricos95 |
| 4.2 Aplicação do Diagrama de Fontes de Água (DFA) e geração de cenários97 |
| 4.3 Análise de sensibilidade do método DFA97 |
| 4.3.1 Caso para um contaminante |
| 4.3.2 Caso para múltiplos contaminantes |
| 4.3.3 Geração de cenários com concentrações mínimas de contaminantes para cada FE (sem regeneração) |
| 4.3.4 Geração de cenário com concentrações mínimas de contaminantes para todas as FE |
| (sem regeneração) |
| 4.3.5 Geração de cenário com concentrações médias de contaminantes para todas as FE (sem regeneração) |
| 4.3.6 Geração de cenário com concentrações médias de contaminantes para todas as FE |
| (com regeneração)110 |
| 4.3.7 Análise de todos os cenários gerados110 |
| 4.4 Verificação experimental do método DFA110 |
| 4.4.1 Aplicação do DFA para máximo reúso111 |
| 4.4.2 Representação dos cenários em escala de bancada111 |

| 4.4.3 Verificação do método111 |
|--|
| 4.5 Verificação da proposta de tratamento113 |
| 4.5.1 Sistematização do tratamento113 |
| 4.5.2 Preparação da amostra114 |
| 4.5.3 Pré-tratamento por Ultrafiltração (UF)114 |
| 4.5.4 Ensaios de Osmose inversa (OI) e Nanofiltração (NF)116 |
| 4.6 Análise de custos117 |
| 5. Resultados e discussão118 |
| 5.1 Caracterização das amostras118 |
| 5.2 Diagrama de Fontes de Água123 |
| 5.2.1 Cenário de máximo reúso sem regeneração126 |
| 5.2.2 Cenário com máximo reúso e regeneração (UT)128 |
| 5.2.3 Cenário com máximo reúso e regeneração (Nanofiltração)132 |
| 5.2.4 Cenário com máximo reúso e regeneração por OI135 |
| 5.2.5 Cenário com máximo reúso e regeneração (Osmose inversa) somente com vazão |
| necessária para o abastecimento138 |
| 5.3 Análise de sensibilidade do método DFA142 |
| 5.3.1 Padronização dos dados de monitoramento142 |
| 5.3.1.1 Concentração mínima da FE 1 (Açude)143 |
| 5.3.1.2 Concentração mínima da FE 3 (B65)145 |
| 5.3.1.3 Concentração mínima da FE 4 (B66)147 |
| 5.3.1.4 Concentração mínima da FE 2 (Unidade de Tratamento)149 |
| 5.3.1.5 Concentração mínima de todas as fontes externas com todos os contaminantes |
| |
| 5.3.1.6 Concentrações médias de todas as fontes externas com todos os contaminantes, |
| sem regeneração153 |
| 5.3.1.7 Concentrações médias de todas as fontes externas com todos os contaminantes, |
| com regeneração (UI)155 |

| 159 |
|--|
| 160 |
| 164 |
| 168 |
| 171 |
| |
| |
| 174 |
| |
| 174 176 177 194 |
| |
| 174 176 177 194 197 200 |
| |

1. Introdução

O Brasil é um país que apresenta uma grande disponibilidade de recursos hídricos, entretanto o uso indevido destes recursos e o descarte de efluentes de forma inapropriada, somado ao crescimento populacional e ao avanço industrial, comprometem a qualidade destes recursos. Além disso, a redução significativa da qualidade dos recursos hídricos causou impactos devastadores no meio ambiente, como a diminuição da sustentabilidade dos centros urbanos e das regiões de entorno (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2018), a demanda crescente por uso de água no Brasil é associada ao desenvolvimento econômico e ao processo de urbanização e esse aumento foi de cerca de 80% nas últimas duas décadas, mas estima-se que até 2030 o consumo de água aumente 24%. Diante desse panorama, intensificou-se a preocupação em reduzir o consumo de água bruta e a implementação de legislações mais restritivas sobre o descarte de efluentes.

Associado à escassez de água em certas regiões do Brasil, as indústrias passam a ter o comprometimento de rever seus processos e vislumbrar o reúso de águas não só como um diferencial, mas como uma possibilidade real de economia financeira do processo e, consequentemente, do produto final. E o avanço das legislações acerca da preservação de recursos instituiu a cobrança, tanto para captação de água como para lançamento dos efluentes tratados (ANA, 2018).

Uma das alternativas para reduzir o volume de captação de água bruta e o descarte de efluentes é o reúso da água dentro da própria unidade industrial. Esta prática é cada vez mais implementada devido a fatores como: efetivação da cobrança pelo uso da água bruta e descarte de efluentes, custo crescente da água potável, baixa disponibilidade regional e exigências crescentes na legislação de emissão de efluentes e disposição no meio natural (CARVALHO; MACHADO, 2010).

O reúso de água é normalmente aplicado por várias razões, entre as quais (MIERZWA; HESPANHOL, 2005):

- Elevado custo ou baixa qualidade da água, que traz malefícios à saúde;
- Disponibilidade de efluente com boa qualidade associada ao fato de, em muitos casos, o reúso apresentar menor custo;
- Meta de redução da disposição de esgotos na natureza.

As principais aplicações da água na indústria estão relacionadas à utilização como: (i) matéria prima, onde a água pode ser incorporada ao produto final; (ii) uso como fluido auxiliar, na preparação de soluções, reagentes e compostos químicos; (iii) em instalações sanitárias e lavagem de equipamentos; (iv) uso para geração de energia, como por exemplo, energia mecânica e/ou elétrica; (v) uso como fluido para sistemas de resfriamento e aquecimento, onde a demanda é bastante alta (EPA, 2012).

No setor de geração de energia pode-se destacar as usinas termoelétricas, nome designado a qualquer instalação que converte o calor latente de vaporização da água em energia elétrica e utiliza a queima de um combustível para o aquecimento da água. Ao ser queimado na caldeira, o combustível gera vapor a partir da água que circula pelo interior dos tubos. Tal vapor movimenta as pás de uma turbina, ligada diretamente a um gerador de energia elétrica. O vapor é resfriado em um condensador evaporativo, a partir de um circuito de água de resfriamento (LIMA; SOUZA, 2014).

Nesse caso, a água utilizada torna-se poluída com a adição de diversas substâncias químicas, como anti-corrosivos, anti-incrustantes, entre outras, e quando é lançada no corpo receptor pode apresentar sérias ameaças ao equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. E, no intuito de enquadrar os parâmetros de qualidade para reúso, torna-se necessário o tratamento do efluente a partir de tecnologias físicas, químicas e eventualmente biológicas. Após a remoção destes poluentes, abre-se a possibilidade de reutilização do efluente no processo industrial ou em usos menos exigentes da planta, como lavagem do pátio, sanitários, dentre outros. Além disso, pode ocorrer a escolha de uma ou a combinação entre duas ou mais técnicas, sendo determinada pelo potencial de cada técnica e pelos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Tecnologias de tratamentos como adsorção em carvão ativado, processos oxidativos avançados, oxidação com ozônio em pH alcalino, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, separação por membranas, troca iônica, destilação e precipitação química são muito utilizados no tratamento de águas residuárias para reúso (MIERZWA; HESPANHOL, 2005; TCHOBANOGLOUS et al., 2016).

Ao se avaliar a tecnologia a ser adotada, considera-se o custo associado ao processo de reúso. A combinação de tecnologias adotadas resultará em um custo diferenciado por unidade de volume tratado, que deve ser comparado ao custo local da água tratada, fornecida pela rede de abastecimento e assim, indicar a viabilidade da melhor configuração para a sua implantação (WEBER; LEBOUEF, 1999).

Diante da demanda de água no setor industrial, da situação dos recursos hídricos e da importância do reúso, são necessárias ferramentas que auxiliem nas rotas promissoras de reúso e na otimização do uso da água, como por exemplo, o Diagrama de Fontes de Água (DFA).

O método DFA é capaz de alcançar reduções no consumo de água bruta, por meio do realinhamento de correntes e, eventualmente, da regeneração de uma ou mais correntes. Tratase de um método de fácil utilização, que propõe a construção da rede de água. A definição de regeneração empregada neste método seria o tratamento de uma corrente hídrica para a redução da concentração de contaminantes para posterior reúso (CASTRO et al., 1999).

Dado o grande consumo de água pelo setor industrial e a importância do gerenciamento dos recursos hídricos, principalmente em regiões com acentuada escassez de água, como o Nordeste brasileiro, torna-se fundamental o uso de ferramentas auxiliares, como o DFA, que pode, inclusive, propor processos de regeneração. No entanto, por se tratar de um método de simulação aplicado em escala industrial, é importante que a proposta de realinhamento e regeneração (caso necessária) de correntes seja testada em escala de bancada antes de sua implementação em escala real, como forma de verificação e validação dos resultados obtidos com o uso da ferramenta.

Além disso, para a utilização do método, longos períodos de monitoramento costumam ser realizados e, é essencial que os dados coletados sejam tratados de forma adequada para gerar resultados confiáveis e oferecer as melhores propostas para a indústria, permitindo economia e flexibilidade nas tomadas de decisão.

Assim, este trabalho pretende contribuir para uma melhor gestão dos recursos hídricos em regiões impactadas, como o semiárido nordestino, especificamente no setor termoelétrico, com técnicas de otimização e reúso (com ou sem regeneração) associadas a uma nova abordagem metodológica.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral propor uma sistematização para aplicação do método Diagrama de Fontes de Água (DFA) nas correntes hídricas de uma usina termoelétrica, com vistas ao reúso e/ou reciclo em sistemas de resfriamento e análise das rotas de tratamento propostas em escala de bancada.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar parâmetros físico-químicos que contribuem na caracterização da qualidade da água das correntes hídricas coletadas na usina termoelétrica;
- Aplicar o método DFA;
- Validar os resultados propostos pela ferramenta DFA por meio de testes em bancada;
- Avaliar cenários que apresentem melhor desempenho na adequabilidade da água para torres de resfriamento;
- Estabelecer rota de tratamento para os cenários selecionados na etapa anterior e realizar verificação por meio de testes em bancada;
- Analisar os custos envolvidos no tratamento proposto e na condição operacional selecionada.

3. Revisão de Literatura

3.1 Os recursos hídricos no âmbito mundial

A disponibilidade local e global de recursos hídricos, principalmente no que se refere a água doce, pode ser influenciada por diversos fatores, dentre eles: a poluição, as alterações climáticas, o crescimento populacional e o aumento da demanda de água (VOROSMARTY et al., 2000; ROSEGRANT et al., 2002).

Desde o século passado, o consumo da água aumentou duas vezes mais que o crescimento populacional, tornando cada dia maior o desafio do gerenciamento de recursos hídricos de forma adequada, como medida para evitar a escassez de água (UNESCO, 2006).

Em 2008, 14,1% da população mundial apresentaram uso de água *per capita* acima da média (1739 m³/cap), já os 85,9% restantes da população mostrou um consumo de água *per capita* abaixo da média mundial, representando 70,6% do uso global de água (ARTO; ANDREONI; RUEDA-CANTUCHE, 2016).

De acordo com Arto, Andreoni e Rueda-Cantuche (2016), os países com consumo de água *per capita* mais elevados são: Canadá, Austrália, Rússia, Brasil e Estados Unidos da América; entretanto, países mais populosos, como China e Índia, possuem uma média de uso da água abaixo da média mundial. Os únicos países capazes de reduzir o uso da água *per capita* foram Austrália, Turquia, Coreia do Sul e Japão e as maiores variações absolutas e percentuais para o mesmo período ocorreram na China, na Índia e no Brasil, sendo o aumento do uso da água de 37,3%, o que corresponde a 2,5% da taxa de crescimento anual.

A expectativa é que até 2050 mais de 40% da população mundial estará localizada em bacias hidrográficas que apresentarão sérios comprometimentos de disponibilidade hídrica, principalmente no Norte e Sul da África, Sul da Ásia e Ásia Central. Além disso, acredita-se que se nenhuma mudança for realizada, a demanda hídrica sofrerá um aumento de 55% até 2050, em razão do crescimento industrial, geração de energia e consumo doméstico, principalmente nos países emergentes, que integram o BRIICS (Brasil, Rússia, Índia, Indonésia, China e África do Sul). Porém, ao considerar o mesmo cenário econômico, países da União Europeia apresentam uma menor demanda por água, demonstrando a necessidade de melhor gerenciamento da água (ANA, 2018).

Embora atualmente, inúmeras pesquisas e organizações internacionais se dediquem a investigar e alertar sobre o problema global de escassez de água, grande parte dos governos

ainda trata o problema de forma isolada, visando apenas seus próprios territórios, sem preocupação com o fato de o uso local gerar impactos em escala global. Esta postura governamental pode explicar o porquê da maioria das políticas acerca dos recursos hídricos mostrarem-se ineficientes na resolução do problema a longo prazo (HOEKSTRA, 2011).

Parâmetros como disponibilidade hídrica, comprometimento da qualidade da água e variações climáticas, já são considerados para acordos comerciais entre países e interferem nos custos de produção. O volume de água em produtos e processos tornam-se, então, um diferencial no sistema de mercado. Por isso, são estabelecidos padrões de comparação entre produtos e processos com relação à pressão sobre os recursos hídricos, baseado no conceito de pegada hídrica (ANA, 2013).

Hoekstra e Hung (2002) definiram pegada hídrica como a quantidade de água necessária para a produção de bens e serviços utilizados internamente ou exportados, além da água utilizada pelas próprias famílias de forma direta dentro do país em questão.



A Figura 1 representa a pegada hídrica por habitante em alguns países.

Figura 1: Pegada hídrica da água per capita (m³/cap) e população (milhões) (2008) AUS: Austrália; BRA: Brasil; CAN: Canadá; CHN: China; EU-27: União Europeia; IDN: Indonésia; IND: Índia; JPN: Japão; KOR: Coreia do Sul; MEX: México; Row: Resto do Mundo; RUS: Rússia; TWN: Taiwan; TUR: Turquia; USA: Estados Unidos da América. A linha vermelha representa a média mundial (1780 m³/cap). Fonte: Adaptado de ARTO; ANDREONI; RUEDA-CANTUCHE, 2016.

🛛 CAN

Badr et al. (2012) destacam os efeitos da escassez de água nos Estados Unidos. No estado do Alabama, a instalação nuclear de *Browns Ferry*, propriedade da *Tennessee Valley Authority* (TVA), precisou encerrar as atividades de um de seus reatores por um dia, fato que

gerou aumento de custos para os clientes. No estado da Califórnia, por exemplo, a captação de água doce superficial para uso em sistemas de resfriamento é pouco estimulada, a intenção é que novas fontes sejam exploradas em função da crise hídrica.

Cada vez mais diversos setores industriais estão na condição de se adaptar a uma realidade de pouca disponibilidade dos recursos hídricos, da necessidade do aumento da produtividade e das limitações impostas por órgãos regulamentadores. Tais fatores tornam crescentes os desafios para o desenvolvimento de técnicas de reúso da água e para a redução de impactos ambientais causados pelas empresas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Para Arto, Andreoni e Rueda-Cantuche (2016), o cenário de uma crescente escassez de água a nível mundial destaca a urgência na criação e execução de políticas orientadas para uma gestão sustentável e global dos recursos hídricos.

3.2 A situação hídrica no Brasil

No Brasil, a demanda por uso de água apresenta um crescimento de cerca de 80% nos últimos vinte anos e acredita-se que até 2030 este percentual aumente 24% (ANA, 2018). Por isso, a gestão de água representa um grande desafio, uma vez que a situação atual é marcada pela irregular disponibilidade deste recurso natural, além da poluição de mananciais (BARBOSA; ALAM; MUSHTAQ, 2016).

Segundo Araújo et al. (2015), o Brasil é um dos principais exportadores de alimentos do mundo, o que aumenta a demanda de água para o setor agrícola, o comércio de água virtual e a pegada hídrica do país, e agrava a situação da disponibilidade hídrica.

Situações críticas também podem ser encontradas no Sudeste e nas regiões mais desenvolvidas do Sul do país, onde a escassez e poluição da água têm sido exacerbadas em função da rápida urbanização, crescimento populacional e industrialização (ABERS; KECK, 2006). O estado do Espírito Santo, por exemplo, atingiu um recorde na redução das chuvas em 2014, gerando problemas no abastecimento de água. No norte do estado, em especial na região de Aracruz, a população era abastecida em períodos alternados, de forma a poupar os recursos hídricos disponíveis (GIACOMIN; OHNUMA Jr., 2017).

Segundo Silva et al. (2003), apenas 0,01% da água que se encontra acessível é potável. Cerca de 97,5% do total de água estão nos oceanos e apenas 2,5% representam a água doce. A situação torna-se ainda mais grave com o fato da distribuição da água desigual nos continentes. A região amazônica, a qual apresenta baixa densidade demográfica, concentra 80% da reserva de água doce, enquanto que, os 20% restantes estão localizados em regiões onde se concentra 95% da população nacional (MANCUSO; SANTOS, 2003).

O volume anual de chuvas no Brasil varia, em média, de 500 mm na região semiárida do Nordeste, a mais de 3.000 mm na região Amazônica. Entretanto, no período de 2012 a 2017, o volume de chuvas foi muito abaixo da média, gerando uma crescente redução no abastecimento para usos diversos. Os baixos índices de precipitação associados a fatores como, irregularidade de períodos chuvosos, manutenção de temperaturas elevadas, dentre outros, contribuem para a baixa disponibilidade hídrica no Nordeste brasileiro, principalmente nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, que tem 88% do seu território na região semiárida (ANA, 2018).

Segundo Leivas et al. (2014), os anos de 2011 e 2012 representaram o pior período de estiagem dos últimos 30 anos. Porém, no intervalo de 2006 a 2016, as baixas precipitações associadas ao pequeno investimento em infraestrutura hídrica, ocasionaram períodos de crise hídrica por escassez em diversas regiões do país, como representado na Figura 2 (ANA, 2018).



Figura 2:Indicador de estresse hídrico por região hidrográfica. Fonte: Adaptado de ANA, 2018.

A Figura 2 representa o percentual de estresse hídrico ao longo do tempo e a região que apresentou os maiores níveis de estresse hídrico foi a Atlântico Nordeste Oriental, que apresenta grande parte da sua área no semiárido nordestino, corroborando os dados reportados pela literatura acerca da baixa disponibilidade hídrica da região (ANA, 2018).

Outro fator importante que reduz a disponibilidade de água é a poluição dos corpos receptores, através do lançamento de efluentes industrial e doméstico (ANA, 2018). Por isso, o

crescimento populacional e o avanço de indústrias, como por exemplo, hidrelétricas, refinarias e termoelétricas, devem ser considerados.

3.3 Consumo de água em usinas termoelétricas

De acordo com Mierzwa e Hespanhol (2005), a água pode ser consumida na indústria tanto como matéria-prima, incluída no produto final, como na preparação de produtos, sistemas de aquecimento/refrigeração, etc. Os padrões de qualidade exigidos estão diretamente relacionados à sua aplicação, desde os padrões mais rigorosos, como na produção de fármacos, aos menos restritivos, como em sistemas de resfriamento.

Apesar de o setor elétrico brasileiro apresentar maior contribuição de usinas hidrelétricas, a crescente escassez de água tem fomentado uma maior participação de usinas termoelétricas, o que traz riscos à saúde, como por exemplo, por meio da emissão de cinzas liberadas pela queima do carvão e ao meio ambiente, pelo descarte de efluentes em corpos hídricos, além de elevar os custos da produção de energia elétrica (COSTA et al., 2018).

Em regiões sujeitas a maior estresse hídrico, como por exemplo o estado do Ceará, onde as precipitações são irregulares e escassas, a matriz energética é proveniente, em sua maior parte, de parques eólicos e usinas termoelétricas, e uma participação mínima de hidrelétricas. Em 2017, as usinas eólicas forneceram 5.359 MWh e as térmicas 10.167 MWh, representando juntas 99% da geração de eletricidade do estado (BRASIL, 2018).

Usinas termoelétricas são plantas químicas que produzem energia a partir do calor gerado pelo calor latente de vaporização, que aquece a caldeira e transforma a água desmineralizada do estado líquido para vapor de alta pressão. Este vapor se expande e movimenta as pás da turbina do gerador, o que dá origem a energia elétrica, que é transportada por linhas de alta tensão até os locais de consumo. De forma associada, o sistema de resfriamento é utilizado para condensar o vapor de volta a forma líquida e ambos os processos ocorrem de forma isolada, trocando calor através de um condensador que utiliza água do circuito da torre de resfriamento (TOLMASQUIM, 2005; LIMA; SOUZA, 2014). Uma representação esquemática de uma usina termoelétrica pode ser observada na Figura 3.



Figura 3: Representação esquemática de uma usina termoelétrica à carvão. Fonte: Petrobras, 2019.

A qualidade do vapor gerado nas caldeiras é fundamental, principalmente no controle da presença de sílica e coloides, a fim de evitar erosão nas pás, que pode prejudicar as turbinas e reduzir a eficiência das caldeiras (LIMA; SOUZA, 2014). E de acordo com Koo, Mohammad e Sujá (2011), durante a operação pode ocorrer purga ou injeção de vapor no sistema e caso haja purga, o retorno para a caldeira é menor, o que aumenta a demanda de água de reposição para o sistema.

Os sistemas de resfriamento são alimentados com a água captada de uma fonte de água doce e tratada para a remoção de sólidos suspensos. Esta água recircula no sistema de recuperação de vapor da caldeira ou do turbo gerador a vapor, retornando aquecida para a torre de resfriamento onde a água é resfriada. Na torre de resfriamento ocorre perdas de água por evaporação e durante a recirculação ocorre aumento da concentração dos sais presentes na água. Quando o valor limite controlado pela indústria é alcançado, parte da água é descartada através de uma purga e a água da fonte tratada é adicionada à torre. Esta água é denominada água de reposição ou *make up* (ALTMAN et al., 2012).

Uma chaminé e alguns precipitadores que retêm as cinzas e outros resíduos voláteis da combustão são empregados no intuito de reduzir os efeitos das emissões da combustão sobre o

entorno das termoelétricas. As cinzas muitas vezes são recuperadas para o aproveitamento em processos de metalurgia e no campo da construção civil, as quais são misturadas com o cimento (LIMA; SOUZA, 2014).

Uma usina termoelétrica pode ter como base diversos tipos de combustíveis, dentre eles (NASCIMENTO; LORA, 2004; ANEEL, 2008):

- Gás natural: consiste em uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, resultantes da decomposição de matéria orgânica fossilizada ao longo de milhões de anos. Apresenta elevado poder calorífico e baixos índices de emissão de poluentes em sua queima, em comparação a outros combustíveis fósseis. Possui rápida dispersão, com pouco odor e contaminantes;
- Óleo diesel: obtido a partir do refino do petróleo, trata-se da fração mais abundante do fracionamento, rica em hidrocarbonetos e substâncias orgânicas compostas com nitrogênio, enxofre e oxigênio;
- Carvão mineral: embora seja também uma mistura de componentes orgânicos sólidos fossilizados por muitos anos, sua qualidade é determinada pelo conteúdo de carbono que pode variar, dependendo do tipo e de formação geológica;

O estado do Ceará possui duas usinas termoelétricas para produção de eletricidade:

Energia Pecém, localizada no município de São Gonçalo do Amarante, com potência de 720 MW e capacidade máxima de geração anual de 6.307 GWh. A usina tem como combustível base o carvão mineral, importado da Colômbia, e as 550 toneladas de cinzas produzidas mensalmente como subproduto da queima de carvão são destinadas à cimenteira cearense, o que contribui para redução da estocagem do resíduo (EDP, 2017);
Usina Termoceará, localizada no município de Caucaia, com potência de 220 MW. A usina tem como combustível base principal o gás natural, mas pode operar utilizando óleo diesel, garantindo maior confiabilidade energética (PETROBRAS, 2014).

Para abastecer uma usina termoelétrica, grandes volumes de água são necessários, sendo a torre de resfriamento a unidade que mais consome água (ALTMAN et al., 2012). Nos Estados Unidos da América, em 2005, o abastecimento das usinas termoelétricas foi responsável pela retirada de cerca de 49% da água limpa das fontes (KENNY et al., 2009). Os principais pontos de consumo de água em uma usina termoelétrica são: (1) alimentação de caldeiras; (2) refrigeração circulante; (3) remoção de resíduos; (4) dessulfurização; (5) limpeza do pátio de carvão e limpeza geral; (6) abastecimento de água potável (GUDE, 2015).

Segundo Badr et al. (2012), quanto maior for a temperatura da água de reposição maior será a necessidade de captação para condensar uma mesma quantidade de vapor. A elevada influência da temperatura na água de resfriamento implica na maior necessidade de captação de água limpa. No entanto, a eficiência térmica é inversamente proporcional à captação de água. Uma maior fração do combustível transformada em energia elétrica representa uma menor geração do calor residual, o que determina redução na captação de água. E usinas movidas a carvão ou gás natural consomem menos água se comparada ao uso dos demais combustíveis (YANG; DZIEGIELEWSKI, 2007).

Nos Estados Unidos é realizada a prática de ciclos combinados em usinas termoelétricas com turbinas movidas a carvão e turbinas movidas a gás natural, no intuito de aumentar a produção energética (*Electric Power Research Institute* - EPRI, 2002). No Brasil, Prata e Moreira (2017) reportam que a quantidade de vapor produzida varia de acordo com o tipo de combustível utilizado e que este vapor condensado pode representar uma nova fonte de recursos hídricos para a usina, mediante um processo eficiente de condensação, podendo até mesmo minimizar os efeitos decorrentes de perdas por evaporação durante o processo.

A grande representatividade de usinas termoelétricas em regiões de acentuada escassez de água e o significativo consumo de água para o abastecimento de sistemas de resfriamento exaltam a necessidade de estudos que otimizem o uso de água e reduzam o consumo em torres de resfriamento.

3.4 Considerações sobre torres de resfriamento

As torres de resfriamento consistem em sistemas que utilizam a água para absorver o calor gerado pelo processo, transferido por evaporação e, assim, proporciona a refrigeração do sistema (FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014). Estes sistemas de resfriamento podem ser classificados em três tipos: sistemas abertos sem recirculação de água, sistemas abertos com recirculação de água ou sistemas semiabertos, e sistemas fechados com recirculação de água (MUSTAFA, 2008).

Nos sistemas abertos sem recirculação, a água é imediatamente descartada após a absorção do calor, o que limita a localização de indústrias que utilizem este sistema para regiões próximas a mananciais hídricos e gera um grande consumo de água e descarte de efluentes (GENTIL, 2007). Já os sistemas abertos com recirculação de água, também chamados de sistemas semiabertos, permitem que a água aquecida em trocadores de calor tenha seu calor dissipado na torre e em seguida, a água mais fria retorna ao equipamento de troca térmica e novamente é aquecida e resfriada na torre, sendo reaproveitada no sistema (VEIGA, 2010).

Em sistemas fechados com recirculação de água, a dissipação do calor pode ser feita em trocadores de calor refrigerados por um gás ou circuito de água. Por ser um sistema não evaporativo, o ciclo de concentração se mantém praticamente constante, o que representa uma vantagem por reduzir a necessidade de purgas, uma vez que as concentrações de sais se mantém praticamente constantes (VEIGA, 2010).

Em relação ao processo de fornecimento de ar, as torres de resfriamento podem ser classificadas como (MUSTAFA, 2008):

- **Tiragem forçada:** caracterizada pela presença de ventiladores na parte inferior da torre;
- **Tiragem induzida:** caracterizada pela presença de ventiladores na parte superior da torre.

As torres de tiragem induzida podem ser subdivididas em 2 tipos ao considerar o fluxo de ar (MUSTAFA, 2008):

- Contra corrente: as venezianas situam-se na parte inferior da torre, direcionando o fluxo no sentido ascendente, contrário ao sentido do fluxo da água;
- Fluxo cruzado: as venezianas são dispostas ao longo de toda a torre em sentido horizontal, sendo o ar introduzido de forma perpendicular ao fluxo da água.

A Figura 4 apresenta um esquema de uma torre de resfriamento aberta com recirculação de água com tiragem induzida e fluxo cruzado.


Figura 4: Imagem do funcionamento de torres de resfriamento abertas com recirculação. Fonte: Acervo Pecém, 2020.

Após passar pelo trocador de calor, a água aquecida, oriunda de processos diversos segue para as torres de resfriamento para serem resfriadas através de fluxo de ar do ambiente, movido por grandes ventiladores, após o qual é recirculada ao processo. Embora haja recirculação da água, esta tende a diminuir em função da necessidade de purga, também conhecidas como *blowdown*, para evitar o acúmulo de sólidos dissolvidos e manter o equilíbrio na concentração de íons (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻ e Cl⁻) no sistema (MONTEIRO et al., 2004; WANG; FAN; WANG, 2006; Yu et al., 2013; VAN LIMPT; VAN DER WAL, 2014). A soma da perda de água por respingos, evaporação e *blowdown* (que pode representar de 10% a 20% do consumo total de água), acarretam a concentração de contaminantes na corrente de modo a causar problemas como: incrustações, corrosão e formação de lodo (NASCIMENTO, 2004; YU et al., 2013).

De acordo com Mancuso (2001) todos os sistemas de resfriamento estão sujeitos a problemas, principalmente causados pelo acúmulo de sais, como pode ser observado na Tabela 1.

| Tipos de sistema | Problemas associados | | |
|------------------|---|--|--|
| Aberto | Esses sistemas não apresentam recirculação, mas podem apresentar acúmulo de sólidos suspensos; formar depósitos aderentes, precipitados ou cristalizados na superfície de troca térmica; deposição de fungos, bactérias e algas, que reduzem a eficiência dos trocadores de calor ou até mesmo causam sua obstrução; corrosão. | | |
| Semiaberto | Esses sistemas apresentam recirculação e podem apresentar crostas, formadas por dureza temporária e/ou presença de silicatos e sais de magnésio; <i>fouling</i> ; corrosão; absorção de impurezas externas. | | |
| Fechado | Podem apresentar problemas de incrustação (em sistemas de água quente com presença de dureza) e corrosão. | | |

Tabela 1: Tipos de sistemas de resfriamento e potencial para incrustação.

As concentrações encontradas na água recirculada evidenciam a necessidade de um tratamento para reduzir ou estabilizar a concentração de espécies contaminantes. Além disso, a purga acaba por eliminar do sistema grande parte da água, fato que onera o custo de operação em função dos gastos com captação de água bruta para reposição (NASCIMENTO, 2004).

Ao considerar que não há outras perdas nem outra alimentação, o cálculo que determina a água de reposição está descrito na Equação 1 (Adaptado de SOUTHARD; GREEN, 2018).

$$M = E + P + R \tag{1}$$

onde M representa a vazão da água de reposição, P representa a vazão de purga, E e R representam as vazões de perda por evaporação e por respingo, respectivamente.

Fator como vazamento e resíduos químicos também podem afetar a qualidade da água de refrigeração. E, além da acumulação de íons outro problema na água de recirculação deve-se ao crescimento de microrganismos, que podem se depositar, criar filmes biológicos (biofilmes) e reduzir a transferência de calor, causando biocorrosão. Por isso, deve-se avaliar a qualidade da água recirculada, realizar uma projeção da concentração de contaminantes e considerar o número de vezes que a água recirculará no sistema, para estabelecer o uso de inibidores de incrustação e corrosão de maneira eficiente (EPA, 2012).

O ciclo de concentração pode ser definido como o número de vezes que a água de resfriamento circula num determinado sistema, ocasionando o acúmulo de íons. Este parâmetro sofre influência dos processos de evaporação e respingo, purga e reposição, que acontecem na torre e admitindo que a evaporação seja somente de água pura, o ciclo de concentração pode ser determinado pela Equação 2 (Adaptado de SOUTHARD; GREEN, 2018).

$$CC = \frac{E+P+R}{P+R} = \frac{M}{P+R}$$
(2)

onde CC representa ciclo de concentração, M representa a água de reposição, P representa a purga, E e R representam perda por evaporação e por respingo, respectivamente.

De acordo com Pereira (2001), o consumo de água de reposição e de produtos para o tratamento da água estão diretamente relacionados ao ciclo de concentração. E este é determinado em função da concentração limitante de um determinado íon contaminante, como por exemplo a sílica, que em excesso pode formar depósito de silicatos de cálcio e/ou magnésio, além de se combinar com o íon Al³⁺ e formar incrustações de difícil remoção. A concentração final destes íons pode ser prevista multiplicando-se a concentração do íon na água de reposição pelo ciclo de concentração em operação (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Os parâmetros pH e temperatura também são fundamentais para o bom funcionamento do sistema de resfriamento. Os sistemas de resfriamento aumentam a temperatura em cerca de 15°C após a troca de calor (GUDE, 2015). E de acordo com Souza (2007), sistemas abertos devem operar na faixa de pH entre 6,5 e 9,0, sistemas fechados devem operar entre 7,5 e 9,0 e a temperatura deve ser monitorada pois seu aumento implica em uma maior taxa de corrosão. A sílica torna-se volátil quando submetida a altas temperaturas e pode se depositar em turbinas e superaquecedores, ocasionando danos ao sistema.

Segundo Hespanhol (2003), os sistemas de resfriamento representam a maior demanda de água dentro da indústria e embora o monitoramento deva ser constante, a água requerida é de baixa qualidade.

Cerca de 85% da água captada para abastecer sistemas de resfriamento é perdida pelo processo de evaporação e isso representa um ponto em potencial para a economia de água (FEELEY et al., 2008).

O consumo de água para abastecer sistemas de resfriamento na Refinaria Duque de Caxias (Reduc), localizada no Rio de Janeiro, está entre 70% e 90% do consumo total de água da refinaria (NASCIMENTO, 2004).

Silva et al. (2003) reportam que o maior consumo em indústria de laticínios ocorre nas torres de resfriamento, com vazões de até 900 m³/h.

Gude (2015) reporta que o sistema de refrigeração é responsável pela elevada demanda hídrica de usinas termoelétricas, se comparadas às usinas hidrelétricas. Entretanto, se as perdas de água por evaporação em reservatórios forem contabilizadas para fins de eficiência energética, a demanda de água para produção do kwh em usinas hidrelétricas (68 L/kWh) seria muito maior do que a demanda de usinas termoelétricas (1,8 L/kWh). Em contrapartida Feeley et al. (2008) sugerem que para produzir 1 kwh são necessários aproximadamente 95,6 litros de água para abastecer principalmente as torres de resfriamento em usinas termoelétricas.

Segundo Feeley et al. (2008) deve-se investir em 2 alternativas para reduzir a demanda de água das usinas termoelétricas para sistemas de resfriamento: estabelecer novas fontes de abastecimento, como efluentes tratados e água do mar, e investir em tecnologias que otimizem o sistema de resfriamento para reduzir as perdas por evaporação.

O descarte das purgas das torres de resfriamento nos corpos d'água era uma prática bastante comum, porém essa atitude gerou um aumento no nível de contaminação ambiental e levou à escassez de água e ao aumento do preço para a captação da água. Em consequência, novas pesquisas no tratamento e reutilização da água de purgas da torre de resfriamento foram desenvolvidas (ZHANG et al., 2007).

A redução significativa da disponibilidade de água limpa, associada à crescente demanda, ressalta a importância da implementação de técnicas de reúso (HESPANHOL, 2003; YU et al., 2013).

3.5 Considerações sobre reúso

A escassez de recursos hídricos tem se agravado no mundo inteiro, ao longo dos anos, e torna-se um desafio cada vez maior reduzir os impactos do crescimento populacional e do avanço tecnológico, associados à má distribuição dos recursos, sobre o meio ambiente. Todo crescimento e desenvolvimento conquistados aumentam a demanda de água das indústrias, que precisam elevar sua produtividade e para isso diversas estratégias de reaproveitamento da água são buscadas por todos os setores (MIERZWA; HESPANHOL, 2005). Porém, as práticas de reúso tiveram início com a civilização Mioam, na Grécia antiga, por meio da disposição de esgotos e sua utilização na agricultura.

O processo de urbanização tende a avançar e torna-se cada vez mais crítica a questão sobre o abastecimento de água em determinados locais (BROWN, 2011). Desta forma, os problemas de escassez de água devem ser tratados como um problema social, cultural, ambiental e econômico e, diante deste cenário, torna-se inaceitável o descarte precoce de água que apresente potencial para reutilização, além de ser fundamental que sejam descobertas e implementadas novas formas de reutilizar a água (GROENFELDT E SCHMIDT, 2013).

Segundo Mierzwa (2002) e Weber, Cybis e Beal (2010), reúso é o uso de efluentes, sejam tratados ou não, de maneira a oferecer algum benefício, como por exemplo, irrigação, uso industrial e fins urbanos não-potáveis.

De acordo com Leverenz, Tchobanoglous e Asano (2011) e Guimarães (2012), a recuperação e reutilização da água proporcionam um novo destino ao efluente, o que reduz a demanda por água limpa e o impacto nos corpos receptores.

Desenvolvimento sustentável é aquele que "satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras para satisfazer as suas próprias necessidades". Assim, é imprescindível que, no gerenciamento de recursos hídricos, sejam elaboradas propostas que atendam às necessidades de presentes e futuras gerações (EPA, 2012).

Alguns fatores, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency (EPA)) dos Estados Unidos, são considerados fundamentais para o desenvolvimento de estudos inovadores na prática de reúso (MIERZWA, 2002; BARBOSA, 2007):

- Aumento da demanda de água de consumo industrial e crescimento populacional;
- Escassez de água e secas em determinadas regiões do planeta;
- Proteção e melhoria do meio ambiente, em conjunto com as necessidades de gerenciamento dos efluentes líquidos;
- Fatores socioeconômicos, como por exemplo, novas regulamentações, políticas públicas e incentivos econômicos;
- Políticas de saúde pública, principalmente em países com pouco acesso à água limpa;
- Redução da poluição de corpos hídricos;
- Disponibilidade de efluentes tratados com elevado padrão de qualidade;
- Estímulo à conservação e à prática de reúso.

Judd e Jefferson (2003) reportam que a opção pelo reúso de água frequentemente, considerando-se a finalidade do uso da água, pode ocorrer em razão do menor custo necessário para se obter a água tratada do que o custo da captação de água doce ou de descarte de resíduos não tratados.

De acordo com Mierzwa e Hespanhol (2005), o reúso é capaz de reduzir na ordem de 40% a 80% o consumo de água potável, além de restringir o descarte de efluentes. De acordo com a ANA (2013), os valores de captação, consumo e lançamento de efluentes em rios do

Brasil são da ordem de R\$ 0,01/m³, R\$ 0,02/m³ e R\$ 0,10/kg DBO, respectivamente. Um exemplo real fornecido pela ANA é o caso de uma indústria química localizada na Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, em São Paulo, que paga cerca de R\$ 500.000 ao ano pela outorga do uso da água.

O tipo de tratamento recomendado varia em função do objetivo específico do reúso e da qualidade da água requerida e isso definirá os custos de operação e manutenção do sistema (GUIMARÃES, 2012).

As indústrias utilizam água de reúso para diversos fins, desde alimentação de caldeiras, limpeza de áreas, irrigação de pátios, abastecimento de vasos sanitários e abastecimento de torres de resfriamento e para cada caso existe um tipo de reúso a ser implementado (EPA, 2012).

3.5.1 Aplicações e tipos de reúso

Com o aumento da escassez de recursos hídricos, a água de reúso começou a ser produzida para usos diversos, como irrigação, indústrias, empresas de geração de energia, por exemplo, o que exige tratamentos e padrões de qualidade diferentes (EPA, 2012). Com isso, foram estabelecidas as classificações para o reúso (MANCUSO, 2003):

- **Reúso direto**: é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados com finalidades prédefinidas, como irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável;
- Reúso indireto: consiste na liberação do efluente para o meio ambiente, após o uso e sua reutilização a jusante, após diluição natural de forma não planejada;
- Reciclagem interna: é o reúso da água nas próprias instalações industriais, antes de sua descarga em um sistema de tratamento ou outro ponto qualquer de disposição, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

Garcia e Pargament (2015) indicam o reúso direto de águas como uma ótima opção para irrigação de culturas, pois representa uma nova fonte de águas, o que impulsiona o país por garantir desenvolvimento socioeconômico e estabilidade política para o país. Além disso, destacam que algumas cidades do Norte da Europa chegam a contar com 70% do total da água de reúso indireto para abastecimento, no verão.

Ao considerar especificamente o setor industrial, outras classificações para os efluentes são propostas, como por exemplo (WANG e SMITH, 1994a):

- Reúso: quando o efluente é reaproveitado diretamente sem qualquer tipo de prétratamento e obedece ao nível de contaminantes na corrente de entrada da operação receptora. Esta medida minimiza o consumo de água primária;
- Regeneração com reúso: quando o efluente sofre algum tratamento para remover parcialmente a concentração de contaminantes no intuito de atingir níveis adequados à entrada de outro processo. Esta medida reduz o consumo de água primária, assim como a geração de efluentes;
- Regeneração com reciclo: quando o efluente é tratado, com redução parcial da concentração de seus contaminantes e reaproveitado no mesmo processo ou operação que o gerou. Embora esta medida reduza o consumo de água e a geração de efluentes, é possível que ocorra o acúmulo de contaminantes que não foram removidos na regeneração, pelo reciclo de correntes.

A Figura 5 representa de forma esquemática a classificação de reúso proposta por Wang e Smith (1994a).





Figura 5: Formas de minimização do consumo de água primária, através de (a) reúso; (b) regeneração com reúso; e (c) regeneração com reciclo. Fonte: Wang e Smith, 1994a.

De acordo com Hespanhol (2003), o contexto na qual está inserida a indústria, pode classificar o reúso como:

- Externo: quando o efluente é proveniente de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria;
- Interno: quando o efluente, tratado ou não, é proveniente de atividades realizadas na própria indústria.

E o reúso interno pode acontecer de duas formas (HESPANHOL, 2003):

- Reúso em cascata: consiste na reutilização do efluente final de um processo a partir do seu uso de forma direta para o processo subsequente, ou seja, sem a necessidade de um tratamento, ou este efluente pode ser misturado a uma corrente de outro sistema para atender aos padrões de qualidade da água necessários;
- Reúso de efluentes tratados: consiste em reutilizar um efluente após uma ou mais etapas de tratamento, para a adequação da qualidade da água necessária à reutilização em outro processo. Neste caso, são fundamentais as informações sobre as características do efluente e da qualidade da água a ser utilizada no processo onde o reúso ocorrerá.

Gardoni, Catenacci e Antonelli (2015) aplicaram reúso em cascata em uma planta de geração de energia na Itália e alcançaram reduções no consumo de água de 45% e 74%, para o efluente não tratado e submetido ao tratamento por osmose inversa, respectivamente. Além disso, ressaltam a importância de pesquisas nessa área em regiões semiáridas.

No Brasil, ainda são poucos os exemplos de reúso externo, pois estes exigem uma ação integrada entre as empresas envolvidas. Por outro lado, existem diversos exemplos de reúso interno. Para projetos internos, devem ser consideradas as ações, como (LIMA, 2018):

- Elaboração de balanço hídrico para identificação de equipamentos/processos e procedimentos operacionais de maior consumo de água e geração de efluentes;
- Cálculo da distância entre as fontes consumidoras de água e geradores de efluentes;
- Determinação da qualidade dos efluentes a serem reutilizados e a qualidade da água requerida nos equipamentos e/ou procedimentos;
- Avaliação da disponibilidade de espaço físico para instalação de unidades de tratamento de efluentes para reúso da água e sistemas de bombeamento;
- Diagnóstico do potencial de diluição entre correntes reutilizadas e unidades de captação de água de chuva;
- Estudo da característica do efluente final após reúso, visando atender a questões legais;
- Equipe multidisciplinar;

• Avaliação com o uso de unidade piloto ou ensaios de bancada, para auxiliar estudos de viabilidade técnica e econômica;

A Tabela 2 apresenta exemplos de reúso interno e externo no Brasil.

| Empresa | Descrição | | |
|------------------------------|---|--|--|
| Fiat Chrysler Automobiles | A empresa, situada em Betim (MG), associou os processos biológicos ao uso de carvão ativado e membranas de ultrafiltração e osmose e atingiu percentuais de reúso de 99,4% em 2016. E durante o período de 2006 a 2016 apresentou uma redução de 50% no volume de água utilizado por veículo produzido. | | |
| Santista | À unidade da Santista localizada em São Paulo opera processos de fiação, tecelagem, tingimento e acabamento dos tecidos e possui uma Estação de Tratamento de Água para consumo humano e uso sanitário e uma Estação de Tratamento de Efluentes para tratar o efluente industrial e o sanitário. Em 2006, foram tomadas medidas para redução do consumo de água e ampliações no sistema de tratamento de efluentes, que resultaram numa diminuição de 36,4% da outorga de captação de água. | | |
| Coteminas | A proximidade geográfica entre as empresas Coteminas (produtora de tecidos) e CAGEPA (Tratamento de efluentes), ambas localizadas na Paraíba, resultou em um acordo para viabilizar o aproveitamento do esgoto tratado nos processos de resfriamento das máquinas da Coteminas. Em consequência, em 2017, a Agência de Regulação do Estado da Paraíba (ARPB) estabeleceu a cobrança de apenas 10% do valor cobrado pelo metro cúbico da água potável para consumo humano (R\$17,00), como forma de incentivar a empresa pelo pioneirismo na parceria com foco no consumo de água de reúso. | | |
| Eneva | A empresa utiliza 100% de água marinha, no estado do Maranhão, desde a concepção do projeto. A capacidade de dessalinização da unidade da Eneva instalada em Itaqui é de 1,38 m ³ /s. A água do mar passa por uma etapa de pré-tratamento para reter sólidos e areia e segue para um tratamento de clarificação e filtração por osmose inversa e é destinada a caldeiras. | | |
| Arcelormittal | A empresa, situada no Espírito Santo, possui apenas 4,5% do total de água proveniente do sistema de abastecimento público (água bruta). Desse total, mais de 97% são recirculados internamente. Os 95,5% restantes do volume de água são provenientes do mar, e após resfriar equipamentos, a água volta ao mar, mantendo suas qualidade e propriedades. Essas medidas possibilitaram, em 2015, uma redução de 39% no consumo de água. | | |
| Alcoa/Ambev | A empresa Alcoa, produtora de alumínio, reaproveita parte dos 3 milhões de litros tratados diariamente pela cervejaria Equatorial, da Ambev, ambas situadas no Rio de Janeiro. Volume equivalente ao consumo de uma cidade de 20 mil habitantes. Em 2015, a redução na captação de água bruta foi de 9%, e o relatório de sustentabilidade da Alcoa 2016 estabelece a meta de reduzir o consumo de água em 25% até 2020 e em 30% até 2030, tendo como base as referências do ano de 2005. Destaca-se a sinergia entre as empresas no aproveitamento de efluentes de uma indústria de bebidas para usos em processos da indústria de alumínio. | | |

O reúso no setor urbano pode, também, ser facilmente aplicado em setores como irrigação de campos recreativos, irrigação paisagística, proteção contra incêndio, dentre outros. Estas aplicações podem ainda ser divididas em acesso restrito ou liberado ao público; e com a

restrição por barreira física ou institucional, como cercas ou restrições apenas temporais, conforme demonstrado na Tabela 3 (EPA, 2012).

| Setor de Reúso | | Descrição | | |
|---------------------------------------|-----------------------|---|--|--|
| | Sem restrições | A água recuperada é utilizada em aplicações não potáveis, onde o acesso do público não é restrito. | | |
| Reúso Urbano | Com restrições | A água recuperada é utilizada em aplicações não potáveis, onde o acesso do público é restrito, seja por tempo, barreira física, etc. | | |
| Βούσο ΑστίσοΙο | Cultivos | A água recuperada é destinada à irrigação de culturas para o consumo humano. | | |
| Keuso Agricola | Alimentos processados | A água recuperada é destinada à irrigação de culturas que são ou não processadas antes do consumo humano. | | |
| D | Sem restrições | O uso da água recuperada não apresenta contato com o corpo receptor. | | |
| Kepresamentos | Com restrições | O uso da água recuperada apresenta contato com o corpo receptor. | | |
| Reúso para o meio ambiente | | A água recuperada é usada para criar ou melhorar corpos d'água ou a vazão dos mesmos. | | |
| Reúso Industrial | | A água recuperada é destinada para fins industriais. | | |
| Lençóis freáticos – Reúso não potável | | A água recuperada não está destinada ao abastecimento de água potável | | |
| Doúso Dotável | Indireto | A água recuperada é tratada antes de ser utilizada. | | |
| neuso rotavel | Direto | A água recuperada é usada diretamente na planta de tratamento de água. | | |

Tabela 3: Categorias de água de reúso e aplicações. Fonte: Adaptada de EPA, 2012.

Apesar da grande demanda de água do setor agrícola, os sistemas de resfriamento presentes em diversos outros setores também apresentam uma grande demanda de água. Com a crescente restrição hídrica é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias que visem o reaproveitamento de água, com o objetivo de suprir o abastecimento desses sistemas.

3.6 Reúso em torres de resfriamento e casos de termoelétricas

A redução significativa do consumo de água bruta pode acontecer quando técnicas de reúso são implementadas e acontece a substituição da água bruta por uma água de qualidade

inferior, como por exemplo, efluentes pós-tratados (SILVA et al., 2003). No entanto, apenas 17% da demanda de água industrial passa pelo tratamento físico-químico e biológico antes de ser reutilizada em sistemas de resfriamento (CARVALHO; MACHADO, 2010).

O retorno de uma corrente hídrica tratada para a torre de resfriamento permite que o volume da purga seja reduzido, pois acarreta uma redução na concentração de sais (ALTMAN et al., 2012).

De acordo com Gude (2015), com a reciclagem da água e sua reutilização é possível reduzir a pegada hídrica de energia. Uma fonte alternativa de água são os efluentes domésticos, que podem passar por tratamentos adequados e servir como aporte hídrico para sistemas de resfriamento. A usina Redhawk, situada no Arizona, utiliza efluentes tratados para suprir mais de 90% dos sistema de refrigeração e outras usinas utilizam até 100% de efluentes sanitários tratados.

Alguns locais nos EUA praticam o reúso em torres de resfriamento, como por exemplo: Califórnia, Arizona, Texas, Flórida e Nevada, sendo estes dois últimos os que possuem as maiores unidades industriais que utilizam água de reúso (TCHOBANOGLOUS et al., 2016; EPA, 2004).

Lee et al. (2020) revelaram que 13% das instalações termoelétricas nos EUA contribuem para o estresse hídrico no país e implementaram um modelo que identifica usinas termoelétricas que consomem grande quantidade de água doce e apresentam dificuldade para garantir a manutenção do abastecimento de seus sistemas de resfriamento, principalmente em função da sazonalidade anual para melhor gerenciar a instalação dessas unidades futuramente e monitorar as unidades já instaladas. Além disso, pretendem com esse estudo revelar não só a importância da preservação dos recursos hídricos através da conservação de mananciais, de instauração de políticas públicas, mas também por meio da importância da recirculação e da seleção de tecnologias de refrigeração que contribuam para a sustentabilidade do setor.

Em uma usina termoelétrica na China foi implementado um sistema de tratamento e reutilização de águas residuais junto a uma estratégia integrada de controle de operação de sistemas de energia. Os resultados da simulação mostram que, em comparação aos resultados sem otimização, quando utilizada, a otimização foi capaz de reduzir o custo operacional do sistema em mais de 9% e a taxa de utilização de energia dos recursos renováveis pode ser aumentada em mais de 5%. E, acredita-se que tais resultados possam ser ainda mais expressivos caso haja mais pesquisas na área (WANG et al., 2020).

Segundo Carvalho e Machado (2010), o Brasil destaca-se no reúso nas áreas urbana, industrial, agrícola e recarga de aquíferos, sendo um dos países mais representativos nesta questão. E o uso de efluentes pós-tratamento biológico como fonte de água de reposição para torres de resfriamento é uma forma alternativa para o reúso industrial. A Tabela 4 apresenta exemplos de reúso para torres de resfriamento no Brasil (LIMA, 2018):

Tabela 4: Exemplos de reúso em torres de resfriamento noBrasil. Fonte: Adaptado de Lima, 2018.

| Empresa | Descrição | | | |
|-----------|---|--|--|--|
| Raízen | Empresa atuante nos setores de produção de açúcar e etanol, transporte e distribuição de combustíveis e geração de bioeletricidade. Suas estratégias tiveram início em 2012 e consistem em: uso do condensado de vapor na água de reposição de caldeiras e em várias etapas do processo produtivo; reúso da água da cana-de açúcar em diversos processos, incluindo a água de reposição de torres de resfriamento e caldeiras; reúso dos efluentes gerados no processo de regeneração das resinas da água desmineralizada; reúso dos efluentes da lavagem dos filtros da ETA (Estação de Tratamento de Água); estímulo ao controle do uso da água entre os funcionários. Tais medidas promoveram, em um período de dois anos, a redução de mais de 2 bilhões de litros no consumo de água, quantidade suficiente para abastecer, por um ano, uma cidade com 135 mil habitantes. | | | |
| Cetrel | Empresa provedora de serviços de monitoramento ambiental e fornecimento de água, reúso, tratamento e disposição final de efluentes e resíduos industriais. Em dezembro de 2012, firmou parceria com a empresa Braskem, o que possibilitou o aproveitamento de águas de drenagem de chuva e de efluentes industriais oriundos do Polo Industrial de Camaçari pelas torres de resfriamento da Braskem (BRASKEM, 2012). Ao longo de pouco mais de 5 anos de operação, acredita-se que a redução seja o equivalente ao suficiente para abastecer uma cidade de 100 mil habitantes por um ano. | | | |
| Petrobras | A partir da elaboração de balanço hídrico e monitoramento do consumo, foi possível aumentar os ciclos de concentração em torres de resfriamento, na medida em que se disponibilizou água com melhor qualidade. De acordo com o Relatório de Sustentabilidade da Petrobras (2016), a empresa atingiu o volume de reaproveitamento de água de aproximadamente 25 milhões de m ³ /ano, o que corresponde a 11,5% da demanda total de água da Petrobras e volume suficiente para abastecer, uma cidade de aproximadamente 600 mil habitantes por ano. Estima-se que todo o processo gerou uma economia anual de aproximadamente, R\$ 21 milhões em custos de captação de água e lançamento de efluentes. | | | |
| Aquapolo | Formado em 2012, através de uma parceria entre as empresas BRK Ambiental e SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), o projeto é o maior empreendimento para a produção de água de reúso industrial na América do Sul e o quinto maior do planeta, com capacidade de produção de água de reúso de 1000 L/s. O projeto atende diversas empresas, como Braskem, Cabot, Oxiteno, Oxicap, White Martins, Bridgestone e Paranapanema, e consiste no tratamento de efluente para reúso em torres de resfriamento, permitindo um aumento no ciclo de concentração, o que gera economia em captação de água limpa. | | | |

Segundo Gude (2015), em muitos casos, os gastos com tratamento compensam diante da economia na captação de água limpa.

O trabalho de Prata e Simões-Moreira (2019), desenvolvido no Brasil, comparou trinta e seis usinas termoelétricas de ciclo único e combinado de vapor em relação ao consumo de água e geração de vapor, com o objetivo de estimar a quantidade de vapor d'água presente no vapor de combustão e estabelecer novas estratégias para reutilizar e recuperar água dos processos e mitigar o problema da emissão de gases poluentes. Como resultado observou-se que a quantidade de água nos gases de combustão depende predominantemente do tipo de ciclo de energia e da composição do combustível empregado, a recuperação da água dos gases de combustão depende do desenvolvimento e implementação de tecnologias adequadas e eficientes e usinas à carvão tendem a ser mais proporcionar uma maior recuperação de água.

O tipo de tratamento utilizado pode implicar em um maior ou menor gasto de água no sistema. Nesse sentido, é importante considerar as características de qualidade do efluente, além de se observar a possibilidade de reúso na torre de resfriamento, como água de reposição (ZHANG et al., 2007).

A Tabela 5 apresenta alguns valores limites de referência para parâmetros utilizados em torres de resfriamento.

| Parâmetro | Limite |
|--|-----------|
| Alcalinidade (mg/L) | 25 |
| Cálcio (mg/L) | 80 |
| Cloretos (mg/L) | 500* |
| Condutividade (µS/cm) | 0,5 |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg/L) | 75 |
| Dureza (mg/L) | 135 |
| Ferro (mg/L) | 10 |
| Fosfato (mg/L) | 0,8 |
| Magnésio (mg/L) | 0,5 |
| pH | 6,5 - 9,0 |
| Sílica (mg/L) | 7,4 |
| Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L) | 500 |
| Sólidos Suspensos Totais (mg/L) | 100 |
| Sulfato (mg/L) | 2 |
| Turbidez (NTU) | 10 |

Tabela 5: Valores de referência de qualidade de água de reposição para torres de resfriamento. Fonte: Adaptado de CARVALHO; MACHADO (2010) e LÖWENBERG et al. (2015)*.

Wang, Fan e Wang (2006) reportam que as características do efluente oriundo da torre de resfriamento dificultam sua reutilização direta, como por exemplo a presença de particulados, coloides, microrganismos e sais, além de uma alta quantidade de íons como Ca²⁺, Mg²⁺e Fe²⁺. Logo, sugere-se um tratamento convencional para remoção de sólidos solúveis e suspensos, colóides e microrganismos, associado a um processo de dessalinização para reduzir a possibilidade de incrustações na reutilização do efluente como água de reposição na própria torre de resfriamento.

Stein et al. (2016) investigaram em uma refinaria de petróleo, de forma comparativa, tratamentos para purgas de torre de resfriamento, com testes de bancada de processos como osmose inversa, nanofiltração e destilação por membrana, sem pré-tratamento e obtiveram redução de 16% do total da água de captação, além da redução na emissão de gases. Wang et al. (2014) otimizaram em uma petroquímica, o processo de coagulação-floculação como forma de pré-tratamento da corrente de purga da torre de resfriamento e obtiveram reduções nos parâmetros de sólidos dissolvidos (83%), ferro (92%), demanda química de oxigênio (DQO) (69%) e turbidez (97,5%), diminuindo o potencial de incrustação nas torres de resfriamento.

O estudo de Hansen, Rodrigues e Aquim (2016), realizado em uma petroquímica no Sul do Brasil, confirma a eficiência do reúso de águas, ao aplicar o reúso em cascata em um córrego para abastecimento de torres de resfriamento. Os resultados obtidos representam uma economia na captação de água de 385.440 m³ por ano.

As pesquisas relacionadas ao reúso de água em sistemas de resfriamento evidenciam que a redução do volume de água captada é tão importante quanto a qualidade da água que irá abastecer o sistema. Fontes de abastecimento fora dos padrões determinados pela literatura ou por cada indústria, de acordo com suas necessidades, podem acarretar deposição de sais que dificultam a transferência de calor e reduzem a eficiência de todo o processo.

3.6.1 Fenômenos de incrustação e corrosão em torres de resfriamento

A incrustação consiste na deposição de sais insolúveis ou óxidos, que compõe uma barreira sobre a superfície do trocador de calor. Fatores como temperatura (a solubilidade destes depósitos normalmente diminui com o aumento da temperatura), concentração de íons e pH, podem influenciar na formação da incrustação (SOUZA, 2007).

De acordo com Dantas (1988), algàns íons importantes na formação de incrustações são: carbonatos de cálcio e magnésio, sulfato de cálcio, óxido de silício, sílica, aluminato de cálcio e magnésio.

Segundo Gentil (2007), as incrustações que ocorrem em sistemas de resfriamento podem estar relacionadas à presença de sílica coloidal na água de circulação ou reposição, a um sistema de clarificação ou filtração ineficiente, à absorção de impurezas externas, à concentração de sais na água de reposição, aos ciclos de concentração, dentre outros. Além disso, temperaturas elevadas ao longo do sistema do ciclo favorecem as incrustações, uma vez que beneficiam a precipitação de íons carbonatos e bicarbonatos na água. Todos esses fatores reduzem a eficiência de troca térmica em trocadores de calor.

A corrosão consiste na degradação de um material, em geral metálico, devido a uma ação química ou eletroquímica com o ambiente em que interage, que pode ou não estar associada a esforços mecânicos. Este fenômeno ocasiona inúmeros problemas em sistemas de resfriamento, como o ataque às tubulações e trocadores de calor, que geram vazamentos, e reduzem a resistência dos materiais, dentre outros problemas que levam à redução na eficiência do processo industrial (GENTIL, 2007).

De acordo com Veiga, (2010) parâmetros como pH, temperatura, velocidade de escoamento e influência da ação mecânica do fluxo da água sobre as tubulações e seus componentes devem ser considerados no intuito de prever a ocorrência de processos corrosivos em sistemas de resfriamento, para evitar interrupções na operação, os quais representam prejuízo financeiro na indústria.

Outros fatores, como a presença de sólidos em suspensão associados à velocidade de fluxo do sistema podem favorecer o aparecimento da corrosão, uma vez que o aumento da velocidade pode levar à remoção das camadas de produtos que estavam aderidas à superfície do material metálico, que têm a função de retardar o processo corrosivo. Contudo, velocidades de escoamento muito reduzidas tendem a favorecer a deposição de sólidos e aumentar a possibilidade de corrosão (FERRAZ, 2007; GENTIL, 2007).

Verran et al. (2000) também associam o surgimento da corrosão a fatores como: grau de adesão de microrganismos em superfícies de materiais e a origem e o grau de rugosidade das superfícies.

Os fenômenos de incrustação e corrosão podem ser agravados pelas perdas por evaporação, que favorecem a concentração de sais em sistemas de resfriamento e ocasionam purgas regulares no sistema e aumento na captação de água limpa, com o objetivo de compensar

as perdas por evaporação (GENTIL, 2007; FLYNN, 2009). Porém, a situação hídrica mundial torna evidente a necessidade de se focar a água como insumo estratégico e recurso natural limitado, embora classificado como renovável. Desta forma é preciso que existam normas que regulamentem a utilização e reutilização da água (CARVALHO; MACHADO, 2010; ANA, 2018). Os problemas gerados por corrosão e incrustação inorgânica e orgânica podem ser contornados por controle químico por adição de anticorrosivos, antiincrustantes, biocidas, corretivos de pH entre outros. Entretanto, a ação destes reagentes apresenta uma limitação em relação à concentração de sais. Por isso, a necessidade de se realizar purga e reposição.

3.7 Histórico da legislação brasileira sobre reúso de águas

A legislação brasileira foi ampliada com o passar dos anos para aprimorar a gestão da água. Com isso, foram criadas leis que deram origem a novas políticas e órgãos públicos que regulamentam o uso da água.

O Código de Águas, estabelecido pelo Decreto Federal n.º 24.643, de 1934, consolidou a legislação básica brasileira de águas, garantiu o uso gratuito de qualquer corrente ou nascente de água para as primeiras necessidades da vida, permitiu a todos o uso da água pública, e foi precursor do princípio usuário-pagador para assimilação e transporte de poluentes.

Em 1981, a Lei nº 6.938 estabeleceu a Política Nacional do Meio Ambiente, constituiu o Sistema Nacional do Meio Ambiente e instituiu o Cadastro de Defesa Ambiental. A lei inclui a possibilidade de imposição ao poluidor da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados ao meio ambiente visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento socioeconômico sem degradação da qualidade ambiental e ao usuário a contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos.

Em 1997, a criação da Lei 9.433 instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), que reconheceu a água como um bem público, escasso e dotado de valor econômico. A PNRH considerou aspectos quantitativos e qualitativos da água, a diversidade de seus usos e aplicações, a realidade socioeconômica e geográfica do país e promoveu a integração com a gestão ambiental, o uso do solo, zonas costeiras e sistemas estuarinos. Neste mesmo ano, foi elaborada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) a norma técnica NBR-13.696, primeira regulamentação que tratou de reúso de água no Brasil. Essa norma aborda o reúso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

A partir dos anos 2000, a cobrança pelo uso da água ganhou força e passou a estimular o uso racional da água e arrecadar recursos financeiros para custear programas e planos de gerenciamento hídrico. Entretanto, no estado do Ceará, a prática teve início em 1996 (ANA, 2018).

A implementação da Lei 9.984, em 2000, deu origem à Agência Nacional de Águas (ANA), que qualificou o gerenciamento das águas do país e impulsionou os estados e o Distrito Federal para uma melhor gestão dos recursos hídricos. E para melhor integrar os dados de outorga e fiscalização do uso da água das esferas federal e estadual, foi criado em 2003 o Cadastro Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), que a partir da resolução ANA nº1.935 de 2017 determinou como responsabilidade de cada Estado a inscrição de dados dos usuários, o que trouxe melhoria na qualidade das informações registradas no CNRH (ANA, 2018).

No entanto, são poucas as normas específicas que regulamentam o reúso de águas no Brasil, embora as leis relacionadas ao uso dos recursos hídricos vêm se tornando cada vez mais rígidas, no intuito de reduzir tanto a captação de água limpa quanto a concentração de contaminantes no efluente descartado.

A Resolução nº 54/2005, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos estabeleceu modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água. Já a Resolução CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Uma complementação desta Resolução foi publicada em 2007, na resolução CONAMA nº 393, que dispõe sobre o descarte de águas de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural.

A Resolução n° 58 de 2006 aprovou o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), que visa "estabelecer um pacto nacional para a definição de diretrizes e políticas públicas, voltadas para a melhoria da oferta de água, em qualidade e quantidade, através do gerenciamento das demandas, por considerar a água um elemento estruturante para a implementação das políticas setoriais, sob a ótica do desenvolvimento sustentável e da inclusão social".

Em 2010 foi publicada a Resolução nº 121, a primeira a regulamentar o reúso não potável para as modalidades agrícola e florestal definida pela Resolução nº 54 de 2005, no entanto, não estabelece padrões limites para a prática do reúso.

Em 2011, foi publicado o documento "Plano Nacional de Recursos Hídricos – PNRH Prioridades 2012-2015", como resultado da primeira revisão do PNRH, através da Resolução nº 135, que visa orientar políticas públicas relacionadas a recursos hídricos para o período 20122015. No mesmo ano são publicadas a Lei 2856, que obriga as novas edificações a adotarem o reúso de água cinza (água residual de processo industrial ou não) quando o consumo de água for superior a 20 m³ por dia, e a Resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, e aborda o assunto sobre reúso no artigo 27: "Sempre que possível e adequado, deve se proceder ao reúso".

De acordo com ANA (2018), o Projeto Reúso concluído em 2017, foi capaz de determinar as realidades nacional e internacional em relação ao reaproveitamento de recursos, além de definir padrões de qualidade para a reutilização. Os resultados do projeto deram origem a proposta de um plano de ações para instituir uma política de reúso de efluente sanitário tratado sustentável no Brasil.

3.8 Considerações sobre a Integração de Processos

No final dos anos 70, teve início a Integração de Processos, que é um ramo da Engenharia de Processos que aplica procedimentos sistemáticos e gerais, em processos produtivos, com o objetivo de promover o uso mais eficiente da matéria e da energia e reduzir os danos ao meio ambiente (NAICE, 2015). Assim, são analisadas ferramentas que podem ser separadas em dois grupos de abordagens: procedimentos algorítmicos-heurísticos, baseados na tecnologia *Pinch*, que tem como objetivo a redução do consumo de energia e água, a partir de conceitos de termodinâmica na análise de correntes de processos industriais, e procedimentos baseados em programação matemática. No entanto, a programação matemática envolve cálculos complexos e pode aumentar o tamanho do problema e apresentar dificuldade na solução, o que reduz sua imediata aplicação industrial (GOMES; QUEIROZ; PESSOA, 2007).

O primeiro conceito acerca da Integração de Processos foi a tecnologia *Pinch*, muito difundida por Linnhoff e Hindmarsh (1983), que representa a aplicação de métodos termodinâmicos para minimizar a energia necessária aos processos industriais por meio de um projeto de Rede de Trocadores de Calor (RTC). Este conceito baseia-se em um método gráfico, onde a partir da construção de curvas compostas é possível determinar pontos de estrangulamento (*Pinch*), onde pode ser verificada a diferença mínima de temperatura, que implica na quantidade de utilidades necessária, quente ou fria. Posteriormente este conceito foi expandido para áreas correlatas, como por exemplo, *Pinch* de massa (estreitamento

termodinâmico que exclui qualquer transferência de massa integrada entre as correntes ricas e as correntes pobres em espécies de um processo), desenvolvido por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989) e o *Pinch* de água, desenvolvido por Wang e Smith (1994a). Desde sua criação, o método *Pinch*, passou por várias modificações.

El-Halwagi e Manousiouthakis (1989) apresentaram um procedimento gráfico para definir metas de consumo de água em processos de transferência de massa, através de curvas compostas, onde um ou múltiplos contaminantes provenientes de um conjunto de correntes com alta concentração são transferidos para um conjunto de correntes com baixa concentração.

Wang e Smith (1994a; 1994b) trabalharam tanto em sistemas com um quanto com múltiplos contaminantes e consideraram a regeneração de correntes para minimizar o consumo de água de uma refinaria de petróleo. Utilizaram o método gráfico para definir uma região limite de concentração e a meta de mínimo consumo de água, que é alcançada quando a linha que representa a alimentação encosta na curva composta limite, indicando o ponto *Pinch*. Além disso, os mesmos autores, no ano de 1995 publicaram um trabalho no qual foi aplicado o método em situações diferentes como correntes com vazão fixa, processos com perda de água e cenários com múltiplas fontes de água, introduzindo também o conceito de reciclo e divisão de operações, analisando equipamentos como caldeiras e torres de resfriamento. Embora os trabalhos desenvolvidos por Wang e Smith (1994a,b e 1995) tenham servido de base para fundamentar novas metodologias, o método proposto pelos autores apresenta problemas, como a dificuldade de determinação do consumo mínimo de água após a regeneração (pelo deslocamento do ponto de estrangulamento), complexidade para múltiplos contaminantes, em razão das várias interações e a necessidade da divisão de operações, uma vez que nem sempre é possível este procedimento (GOMES; QUEIROZ; PESSOA, 2007).

Assim, Kuo e Smith (1998) elaboraram um novo método capaz de evitar a divisão de operações, esclarecer impactos relacionados da regeneração na localização de pontos de estrangulamento e permitir o aumento do número de operações. O método consiste em elaborar grades de concentração, onde são calculadas as vazões de água necessárias para cada intervalo e, ao final do processo, as vazões são somadas. Além disso, foram introduzidos nesse momento prioridades do uso da água (como reciclo, reúso e captação externa) e o conceito de fontes externas.

Algumas definições admitem que processos com múltiplas vazões de entradas e/ou saídas sejam facilmente modelados em problemas de alocação de água, como por exemplo: uma corrente de entrada de um processo pode ser definida como uma operação com um requisito específico de qualidade de água, e a purga pode ser definida como um fluxo de saída de uma operação que transporta o contaminante em uma concentração específica (FRANCISCO et al., 2015).

Castro et al. (1999) consideram que a única forma de reduzir o volume de efluente seria sua reutilização. Para alcançar este objetivo, propuseram um procedimento capaz de calcular o consumo mínimo de água e a síntese de rede de forma simultânea. O método foi aplicado em dois sistemas com único contaminante e foram consideradas as propostas de reúso sem regeneração e de reúso com regeneração. Neste caso, a divisão de operação pode aparecer na rede final.

Diversos problemas de alocação de água são resolvidos com propostas de reúso, porém a programação matemática não é capaz de garantir soluções ótimas devido à natureza não linear das restrições. Desta forma, é fundamental que sejam desenvolvidos métodos algorítmicos, que sejam capazes de fornecer um conjunto de ótimas soluções (SAVELSKI; BAGAJEWICZ, 2003).

No início dos anos 2000 foi criado, pelo Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), a partir de um aprimoramento da abordagem de Wang e Smith (1994a,b; 1995) e Castro et al. (1999), um procedimento heurístico evolutivo para a síntese de redes de equipamentos que utilizam água, denominado Diagrama de Fontes de Água (DFA) (GOMES, 2002; GOMES; QUEIROZ; PESSOA, 2007; MIRRE; YOKOYAMA; PESSOA, 2015).

3.8.1 Síntese de redes de águas: contribuição do método Diagrama de Fontes de Água (DFA)

O DFA é um procedimento algorítmico-heurístico baseado na tecnologia *Pinch*, que tem a proposta de facilitar a abordagem de métodos gráficos para sistemas com um ou múltiplos componentes e maximizar o reúso e considera problemas com regeneração com reúso, regeneração com reciclo, sistemas com restrições de vazão e perdas referentes ao processo. Após a montagem do diagrama, a rede de águas pode ser elaborada (SILVA et al., 2001; GOMES, 2002; GOMES; QUEIROZ; PESSOA, 2007).

Stelling (2004) utilizou o DFA para criar um procedimento de síntese de redes combinadas de transferência de massa e trocadores de calor. Neste estudo, introduziu-se a variável temperatura, além da concentração de contaminantes, e passou-se a analisar o processo

de aquecimento e resfriamento das correntes de forma integrada visando reduzir de forma simultânea o consumo de água do processo e de utilidades, e encontrar uma solução técnica e economicamente viável. A metodologia teve início com a aplicação do DFA no gerenciamento de água no sistema e, em seguida, realizada a identificação das correntes quentes e frias para a integração energética. As vantagens do método consistem na possibilidade de inclusão de restrições de vazão, múltiplas fontes de água, regeneração, perdas de água no processo e múltiplos contaminantes.

O trabalho de Gomes, Queiroz e Pessoa (2007) consistiu em aplicar o DFA para casos de máximo reúso de água, múltiplas fontes externas, perdas de água ao longo do processo, restrição de vazão, regeneração com reúso e regeneração com reciclo, sempre para um contaminante. Como vantagem, foram obtidos diversos cenários (a partir de cálculos manuais), que representam as inúmeras alternativas que a ferramenta propõe como solução, o que proporciona, à equipe, a escolha pela melhor decisão em determinados momentos, como por exemplo, escolher entre o uso de uma fonte externa ou aplicação de regeneração. Este tipo de análise considera fatores como economia, disponibilidade hídrica, controle de operação, dentre outros.

Ulson de Souza et al. (2009) investigou o uso do DFA em refinarias de petróleo, com a aplicação de diferentes técnicas de regeneração para cada contaminante, devido à variação na eficiência de remoção existente entre os contaminantes presentes em uma única amostra. Como resultado, a redução na captação de água após a implementação do processo de reúso com regeneração foi de 76,81%.

Marques (2008) demonstrou o uso do DFA em setores diversos da indústria, como petroquímico e têxtil. Nestes casos, a redução na captação de água atingiu percentuais próximos a 20% e 25%, respectivamente.

Mirre, Yokoyama e Pessoa (2009) informam que o DFA possa funcionar como uma ferramenta de suporte para as ações de gestão ambiental. Embora o DFA não possa garantir o ótimo global, este método é capaz de fornecer um ponto de partida para aperfeiçoar a solução encontrada, sendo de extrema importância sua comprovação a partir de testes reais realizados em laboratório, além das simulações (MIRRE; YOKOYAMA; PESSOA, 2015).

Kumaraprasad e Muthukumar (2009) associaram em seu trabalho os procedimentos Diagrama de Fontes de Águas (DFA) e *Effluent Treatment Network* (ETN) dando origem ao *Water Allocation and Mass Exchange Network* (WAMEN), que reúne as principais características de ambos os métodos e compreende uma rede de distribuição, uma rede de transferência de massa e uma rede de tratamento de águas. Os autores consideraram exemplos da literatura com múltiplos contaminantes e apresentaram como vantagem a possibilidade de realizar ajustes no modelo. O caso industrial estudado apresentou uma diminuição de 73% no consumo de água limpa após a combinação dos procedimentos.

Outra proposta foi a utilização do modelo WAMEN em uma refinaria de petróleo (Karthick et al., 2010), que atingiu uma redução de 73% no consumo de água limpa. Neste caso houve a decomposição do problema em duas etapas: (1) síntese de um candidato de rede com ferramentas gráficas mais simples, e (2) representação pelo modelo de espaço de estados, considerado como uma estimativa inicial, e formulando o problema como um *Mixed- Integer Non-Linear Programming* (MINLP) e otimização de toda a rede.

Ulson de Souza et al. (2010) reportaram uma redução de 64% no consumo de água de uma indústria têxtil, a partir do reúso direto da água de lavagem contínua. O estudo envolveu a aplicação de uma modificação do DFA, onde o efluente teve sua transferência de massa avaliada em termos de variação da demanda química de oxigênio (DQO). Foi realizada uma simulação em uma planta de indústria têxtil do Vale do Rio Itajaí e os resultados indicaram a possibilidade real de aplicação do modelo utilizado.

Ulson de Souza et al. (2011) estudaram a otimização do software *General Algebraic Modeling System* (GAMS) com o auxílio do DFA. O estudo consistiu na otimização de cenários obtidos a partir do DFA para a indústria química, propondo reduções no consumo de água e na redução do potencial poluidor. A metodologia baseou-se no uso do DFA para analisar a rede de águas considerando a regeneração com reciclo para um sistema de múltiplos contaminantes. Depois, foi aplicada programação matemática para avaliar a situação com menor taxa de fluxo e menor custo. O trabalho propôs uma nova abordagem para problemas de análise global e permitiu a identificação de uma solução ótima.

Mirre et al. (2012) aplicaram o DFA para processos em batelada. O método foi aplicado em dois exemplos da literatura. Os dois casos foram segmentados em sub-DFAs diferentes, com a necessidade de tanque de estocagem e sem a necessidade de tanque de estocagem, e em ambos os casos não foram consideradas restrições de vazão fixa nas operações. Os resultados alcançados apresentaram reduções de cerca de 45% no consumo de água limpa e geração de efluentes, na configuração inicial com tanques de estocagem. A análise de custo revelou que a aplicação da técnica permite uma redução de cerca de 37% no investimento em tanques de estocagem. Este trabalho possibilitou a aplicação do DFA em novos sistemas, revelando seu

potencial e sua flexibilidade enquanto ferramenta auxiliar no gerenciamento de recursos hídricos e diminuição do consumo de água limpa.

Gomes et al. (2013) aplicaram uma extensão do DFA para três exemplos da literatura com múltiplos contaminantes, com máximo reúso, e os resultados obtidos com a metodologia algorítmica foram satisfatórios em comparação aos métodos aplicados anteriormente, como programação matemática. Para sistemas com múltiplos contaminantes, a rede de águas é gerada a partir da seleção de um contaminante e de uma operação como referência, que permite a montagem do diagrama e considera uma relação de transferência simultânea de contaminantes (GOMES, 2002; GOMES et al., 2013). O contaminante de referência é o que apresenta a maior vazão de entrada, obtida a partir do cálculo da vazão mínima de água limpa necessária para remover a carga de cada contaminante no processo, em todas as operações (BAGAJEWICZ, 2000). Caso mais de uma operação apresente a mesma concentração de entrada, a sequência é definida pela concentração de saída, em ordem crescente, para a construção do diagrama (FRANCISCO et al., 2015).

O trabalho de Li, Yang e Liu (2015), embora utilizando a programação matemática, também utilizou a ideia de um contaminante principal para sistemas com múltiplos contaminantes e investigou a influência da concentração dos demais contaminantes na corrente regenerada em processos com regeneração e reciclo. Porém, o método selecionado não foi eficiente para encontrar um ponto ótimo, necessitando ainda de aprimoramento. Assim, destaca-se novamente a vantagem do método DFA para sistemas com múltiplos contaminantes ao apontar opções de economia de captação de água e flexibilidade operacional.

Porém, mesmo sendo mais vantajoso em relação à programação matemática, o método DFA ainda necessitava de aprimoramento. E, em 2015, Naice desenvolveu um software denominado MINEA 2.0, baseado no algoritmo para o caso de máximo reúso. Para tal, foi adotada a linguagem C# da plataforma .NET, a qual permite o desenvolvimento orientado a objeto, admitindo uma construção componentizada que possibilita futuras evoluções do software.

De acordo com Calixto et al. (2015), após a seleção de um contaminante como referência, se estabelece um padrão limítrofe. Assim, quando a concentração de um contaminante ultrapassa este valor limítrofe, considera-se que houve violação de concentração. Além disso, os autores relataram a grande importância da escolha do contaminante de referência para o método DFA, no entanto propuseram uma redução dos cálculos a partir da aplicação da técnica de decomposição, onde é reduzida a chance de ocorrer violações de concentração dos contaminantes. Neste caso, são geradas, a partir da decomposição da estrutura inicial, pequenas regiões chamadas de blocos e cada um dos blocos apresenta seu próprio contaminante de referência e operação de referência e dão origem a diversos cenários individuais que, após análise e aplicação do método, são redefinidos para gerar o fluxograma completo.

O fato de o DFA gerar estruturas de sistemas de água com diferentes cenários, com espécies, concentração de contaminantes e vazões, por exemplo, faz com que os resultados possam ser adaptados para restrições industriais, por exemplo em indústrias de papel e celulose (FRANCISCO et al. (2015). E embora o método tenha sido construído para processos contínuos, adaptações foram realizadas para a aplicação do método em batelada (IMMICH et al., 2007; MIRRE et al., 2012).

O trabalho de Francisco et al. (2015) é uma extensão do algoritmo DFA para redes envolvendo vazão fixa e carga de contaminante fixa, além de ganhos e perdas nas operações. O método foi aplicado em sistemas híbridos (com operações de ganho e perda) presentes na literatura e tem como objetivo o consumo mínimo de água externa e sintetiza de forma simultânea a estrutura do sistema de água correspondente. A extensão do método envolveu a introdução de fontes de água e/ou operações equivalentes e alcançou em todos os casos resultados semelhantes aos da literatura e demonstrou flexibilidade para ser usado em casos de descarga zero de efluente, como por exemplo, no caso que inclui regeneração com concentração de saída fixa.

Francisco et al. (2018) propuseram mais uma extensão do método DFA, também para problemas com múltiplos contaminantes, como do trabalho de 2015, porém agora, combinado com problemas de alocação de água (*Water Allocation Problems-* da sigla em inglês WAP). A nova abordagem considera os dados operacionais, operações, fontes de água e avalia unidades de processo, perdas e ganhos e a necessidade do uso de operações fictícias; para isso, são determinados contaminantes e operações de referência. A técnica foi aplicada em dois estudos de caso, sendo um deles com exemplos reais de uma indústria de papel e celulose no Brasil e os resultados obtidos foram mais eficientes do que os obtidos somente por métodos matemáticos, passando de 38 para 16 conexões. Este trabalho contribui ao apresentar uma nova abordagem, mais simples na solução de problemas com restrições industriais.

3.9 Tratamento de Efluentes

Os processos industriais geram efluentes de características distintas em razão da matériaprima ou do tipo de processo utilizados. Desta forma são necessários tratamentos para evitar que o efluente seja lançado diretamente no corpo receptor, o que ocasiona impactos e gera inúmeros problemas ambientais. O processo de geração de efluentes está representado na Figura 6.



*De acordo com as características ou destino final do efluente. Figura 6: Fluxograma da geração de efluentes.

A respeito do objetivo do tratamento e das etapas necessárias para atingir o objetivo, Von Sperling (2005) classifica o tratamento de efluentes como preliminar, primário, secundário e terciário. A Tabela 6 apresenta os tipos de tratamento e a unidades onde ocorrem.

| Tabela 6: Tipos de tratamento de efluentes. | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Tipo de tratamento | Objetivo | Unidade | | |
| Preliminar | Remoção de sólidos grosseiros e areia | Caixa de areia; grade; peneira | | |
| Primário | Remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes | Fossas sépticas; reatores anaeróbios; decantadores primários | | |
| Secundário | Remoção bioquímica de matéria orgânica, dissolvida ou em suspensão | Lodos ativados; biofiltros; reatores anaeróbios; lagoas de estabilização | | |
| Remoçãoelevadade Terciário Remoçãoelevadadenutrienteseorganismospatogênicoseoutroscontaminantesresiduais | | Filtração por membranas; ozônio; reatores com UV | | |

Tratamentos convencionais, como coagulação, sedimentação e filtração, podem remover sólidos em suspensão, coloides e microrganismos; contudo, esses tratamentos não são capazes

de adequar o efluente para reúso (caso seja necessário um efluente de qualidade) devido à elevada concentração de sais solúveis presentes. Por essa razão, são indicados processos de dessalinização em efluentes oriundos de torres de resfriamento (WANG; FAN; WANG, 2006).

O tratamento para água de reposição ou abastecimento de sistemas de resfriamento pode ser baseado em duas etapas: clarificação e filtração. Mesmo assim, são necessários processos adicionais para adequar a água ao seu uso, uma vez que as etapas iniciais não são capazes de remover alguns íons extremamente prejudiciais, como SO_4^{2-} e Cl⁻ (ALTMAN et al., 2012). Segundo Bunani et al. (2015), os processos de filtração por membranas são mais eficientes, pois apresentam satisfatória remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

O nível de tratamento a ser implementado para um efluente deve ser considerado a finalidade a qual se destina para estabelecer metas de qualidade da água e os objetivos de tratamento. Com isso, consideram-se que nem todos os parâmetros de controle têm impactos negativos para todos os usos. Os nutrientes, por exemplo, podem ser mantidos de forma a auxiliar quando a água é reutilizada para irrigação agrícola, de modo a compensar a necessidade de fertilizantes. Por outro lado, quando a água é descartada em corpos hídricos, caso haja nutrientes em excesso na água, pode contribuir na eutrofização do sistema (EPA, 2012).

A Tabela 7 apresenta alguns exemplos de tratamentos empregados para o reúso em torres de resfriamento. Nos trabalhos mencionados na Tabela 7 é possível observar que o tratamento por membranas se destaca; por isso, neste trabalho dedica-se um item para um maior esclarecimento sobre este processo.

| Autor /Localização | | Descrição | | |
|--|---|--|--|--|
| You et al. (1999) / Taiwan | O potencial para a recuperação e reúso de torre de resfriamento em Taiwan. | O trabalho tem como objetivo ressaltar a importância da recuperação e do reúso de efluentes de sistemas de resfriamento, para que a prática seja mais aplicada e em consequência tenha seu custo reduzido. | | |
| Chien et al. (2012) / Estados Unidos Chien et al. (2012) / Estados Unidos Chien et al. (2012) / Estados Unidos Controle de crescimento biológico em recirculação de sistemas de resfriamento usando efluente secundário tratado como água de reposição com monocloroamina. | | O estudo avaliou a capacidade da monocloroamina de inibir o crescimento microbiano em torres de resfriamento abastecidas com efluente municipal após tratamento secundário. Os testes em escala de bancada foram comparados aos testes realizados em escala piloto e os resultados revelaram a eficiência da monocloroamina no controle do <i>biofouling</i> em torres de resfriamento, mas observou-se que as dosagens utilizadas em escala de bancada foram excessivas. | | |
| Wang et al. (2014) / China | Avaliação em escala de bancada e escala piloto da coagulação como pré- tratamento para o reúso de águas residuais por osmose inversa na água de circulação do sistema de arrefecimento de uma petroquímica. | Este trabalho avalia em escala de bancada e posteriormente em escala piloto, a otimização das condições do ensaio de coagulação como forma de pré-tratamento para osmose inversa. Os resultados sugerem que ambos os polímeros testados e o tempo de reação proposto foram eficientes como pré-tratamento. | | |
| Löwenberg et al. (2015) / Holanda | Comparação de tecnologias de pré- tratamento para melhorar a etapa de osmose inversa na dessalinização de purgas da torre de resfriamento. | Os autores avaliaram três diferentes técnicas de pré-tratamento para o processo de osmose inversa: adsorção em carvão ativado granular, coagulação com cloreto férrico e ultrafiltração. O critério escolhido para monitoramento da eficiência dos pré-tratamentos foi a concentração de carbono orgânico dissolvido e o desempenho da filtração por osmose inversa. Os resultados sugerem que os pré-tratamentos com ultrafiltração e coagulação com cloreto férrico foram mais eficientes e a dosagem de aditivos químicos nas torres de resfriamento antes do tratamento não apresentam qualquer influência no desempenho da osmose inversa. | | |
| Farahani et al. (2016) / Irã | Recuperação da purga da torre de resfriamento para reúso: a investigação de diversos tipos de pré- tratamento para nanofiltração e osmose inversa. | Foram testados processos de coagulação e ultrafiltração como pré-tratamento para osmose inversa e nanofiltração. Os resultados indicaram que ambos os pré-tratamentos reduziram os parâmetros de índice de densidade de sedimentos (IDS) e turbidez; contudo, os maiores fluxos de permeado foram observados na osmose inversa. | | |

| Tabela 7: Exem | plos sobre o uso o | de tratamentos | para água de al | bastecimento en | n torre de resfrian | nento. |
|----------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|--------|

3.10 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Desde a Segunda Guerra Mundial as membranas começaram a ser usadas em testes para produção de água potável (ROSA, 2012).

No início de 1960, teve início um novo grupo de processos, que veio somar aos já existentes processos de separação, como: destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros. Tais processos utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva, que pretendem se assemelhar às características de seletividade e permeabilidade das membranas naturais (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; HABERT; BORGES; NOBREGA 2006). E desta data até 1980, ocorreu um grande desenvolvimento nas tecnologias das membranas, que passaram a ter polarização interfacial e composição multicamadas, com o objetivo de melhorar seu desempenho (ROSA, 2012).

De acordo com Van der Bruggen, Manttari e Nyström (2008), estes processos vêm ganhando força desde a década de 1990. A necessidade de água de alta qualidade, associada à implementação de uma legislação cada vez mais rigorosa e a importância do reúso de águas residuais, despertou um grande interesse no uso de tecnologias com membranas.

Os processos de filtração por membranas são capazes de remover partículas, sólidos em suspensão, cor, compostos inorgânicos e alguns constituintes dissolvidos, de acordo com o tipo de filtro utilizado (EDZWALD, 2011).

As membranas são barreiras capazes de separar uma mistura em duas fases, limitando de forma parcial ou total o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes. São sistemas de separação de materiais ou substâncias (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

No processo de separação por membranas, a corrente de entrada, denominada alimentação, passa de forma tangencial por uma membrana e neste momento algumas espécies são capazes de ultrapassar a barreira física (membrana), formando a corrente de saída denominada permeado. Já as espécies que ficaram retidas, formam outra corrente de saída, chamada de concentrado, como apresentado na Figura 8 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MOURA et al., 2007). Desta forma, a membrana permite o transporte de determinados componentes, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; GUIMARÃES, 2012). Shirazi, Kargari e Shirazi (2012) também definem membranas como barreiras seletivas, que restringem o transporte de espécies químicas particuladas, coloidais e dissolvidas em algum solvente (Figura 7).



Figura 7: Representação de um processo de separação por membranas. Fonte: Adaptado de SCHMELING et al., 2010.

A seletividade da membrana varia de acordo com o tamanho dos poros, espécies presentes na amostra e composição da membrana, através das propriedades físico-químicas dos polímeros presentes na membrana (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas possuem dois tipos de estruturas baseadas nas diferentes propriedades físicas e químicas: podem ser orgânicas (polímeros) ou inorgânicas (cerâmicas, carvão, vidro, metálicas) (MULDER, 1996).

De acordo com Vidal (2006), as membranas de origem polimérica dominam o mercado, em razão do seu baixo custo. Entretanto, a maior parte das membranas poliméricas possuem restrições em uma ou mais condições de operação, como pH, temperatura, pressão e tolerância a agentes oxidantes (cloro livre).

Habert, Borges e Nobrega (2006) reportam que as membranas inorgânicas apresentam alta resistência térmica e mecânica, e maior estabilidade química quando comparadas às membranas poliméricas, propiciando uma vida útil prolongada e limpezas mais eficientes.

A melhoria na composição das membranas (no que se refere ao material), na permeabilidade química, térmica e seletividade, além do avanço nas propriedades mecânicas e da redução dos custos de operação, fomentou uma maior aplicação da tecnologia de membrana. Outras vantagens como tratamento em temperatura ambiente, ausência de adição de produtos químicos, ausência de ciclos de regeneração, operação por batelada ou sistema contínuo, possibilidade de economia energética com operações sob baixa pressão e fácil adequação em instalações já existentes ou combinações com outros processos de tratamento, estabilidade da qualidade da água produzida e operação simples tornam as tecnologias de membrana mais atrativas se comparadas aos processos de tratamento convencionais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; FANE; WANG; JIA, 2011).

Algumas características são fundamentais para uma membrana ser considerada ideal, como por exemplo: gasto de energia reduzido por unidade de volume de água do produto, um baixo custo por unidade de área de membrana, ser de fácil limpeza e apresentar possibilidade de modularização (JUDD; JEFFERSON, 2003).

3.10.1 Tipos de membranas

As membranas constituem uma camada seletiva utilizada para a separação de íons, vírus, bactérias, coloides, substâncias particuladas da água e moléculas de diversos tamanhos (nano, micro e macromoléculas). Além disso, as membranas devem apresentar resistência mecânica, térmica e química, além de serem seletivas e apresentar, como principais fatores de separação, o tamanho do poro e a massa molar de corte. Cada processo de separação tem sua própria característica, como os que são separados por pressão (microfiltração: MF, ultrafiltração: UF, nanofiltração: NF e osmose inversa: OI), os que são separados por concentração (separação de gases, pervaporação e diálise), separados por temperatura (destilação por membranas) e os separados por carga elétrica (eletrodiálise) (LAUTENSCHLAGER; PEREIRA FILHO; PEREIRA, 2009). A Tabela 8 apresenta os principais processos de separação por membranas (PSM) que utilizam a pressão como força motriz, com suas respectivas faixas de pressão e o tamanho do material retido, assim como suas aplicações usuais.

| Tabela 8: Principais membranas, características e aplicações usuais. Fonte: Adaptado de HABERT; BORC | JES |
|--|------------|
| NOBREGA (2006) e LAUTENSCHLAGER; PEREIRA FILHO; PEREIRA (2009). | |

| Membrana | Diferença de Pressão sobre a parede da membrana (bar) | Material retido / Porosidade | Componentes removidos | Aplicações usuais |
|-------------------|---|---|--|--|
| Microfiltração | 0,5 – 2 | Até 5000 Da / 100 – 10.000 nm | Retenção de sólidos suspensos, bactérias. | Esterelização bacteriana; clarificação; concentração de células; oxigenação de sangue |
| Ultrafiltração | 1,0 - 7,0 | Até 500 Da / 1 – 100 nm | Retenção de macromoléculas, vírus, proteínas. | Fracionamento/ Concentração de proteínas; recuperação de pigmentos e óleos |
| Nanofiltração | 5,0-25,0 | 500< Massa Molar < 2000 Da / 0,4 – 10 nm | Micropoluentes, íons divalentes (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO4 ²⁻ , CO3 ²⁻) por mecanismo de sorção-difusão | Purificação de enzimas; biorreatores a membrana |
| Osmose Inversa | 15 - 80 | Todo material solúvel ou em suspensão / 0,1 – 1 nm | Micropoluentes, íons monovalentes (Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻), íons divalentes (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻) por mecanismo de sorção-difusão | Dessalinização e desmineralização de águas; concentração de sucos |

3.10.1.1 Microfiltração (MF)

A MF é o processo de filtração por membranas mais semelhante à filtração convencional, sendo indicado para retenção de pequenas partículas em suspensão, com retenção da ordem de 100 a 10.000 nm (DIEL, 2010). A diferença de pressão aplicada aos processos que utilizam MF está entre 0,5 a 2 bar ou atm (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A MF é comumente utilizada após o tratamento biológico, com o objetivo de remover materiais particulados e coloidais, além de microrganismos, principalmente nos casos de reúso de efluentes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Asano (2007) reporta inúmeras vantagens acerca da utilização da MF, como por exemplo, redução da quantidade de tratamentos químicos, simples operação, com possibilidade de automação, remoção de vírus, bactérias, cistos e protozoários e operação em baixas pressões, o que reduz custos operacionais.

Outro uso comum da microfiltração consiste no pré-tratamento do efluente para posterior filtração por osmose inversa (ZHANG et al., 2008).

3.10.1.2 Ultrafiltração (UF)

A UF consiste em um tipo de filtração que opera sob baixas pressões (1,0-7,0 bar), sendo eficiente na remoção de partículas de determinados microrganismos e compostos orgânicos de alta massa molecular e na redução do consumo de reagentes, comuns em tratamentos convencionais (KIM; PAUL CHEN; TING, 2002). O processo de separação de substâncias se faz por difusão através da porosidade da membrana. A membrana de UF apresenta porosidade entre 10 e 100 nm. Por apresentar poro mais fechado do que a MF, faz-se necessária uma maior força motriz para realizar o transporte e pressões mais elevadas para aumentar o fluxo de permeado, viabilizando o uso industrial (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). De acordo com Wang et al. (2014), a ultrafiltração é eficiente na redução de valores de Índice de Densidade de Sedimentos (IDS).

O pré-tratamento com UF apresenta resultados satisfatórios, reduz a pressão de operação e os custos com energia, além de aumentar os intervalos de limpeza do sistema de OI (LAUTENSCHLAGER; PEREIRA FILHO; PEREIRA, 2009). Quando utilizada para prétratamento para a osmose, a UF é capaz de reduzir a concentração de diversos parâmetros, como DQO, sílica e substâncias coloidais (ZHANG et al., 2008).

Segundo Löwenberg et al. (2015), o uso de UF é capaz de reduzir a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e turbidez no efluente, obtendo resultados ainda melhores quando seguidos de coagulação-floculação.

3.10.1.3 Nanofiltração (NF)

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006) e Mohammad et al. (2015), a NF consiste num processo de filtração intermediário entre a OI e a UF, com poros na faixa de 0,4 a 10 nm.

As membranas de NF têm demonstrado eficiência na remoção de íons precursores de dureza e na dessalinização das águas. O desenvolvimento dessa tecnologia permitiu que uma grande variedade de poluentes fosse removida (TATEOKA, 2014; CRITTENDEN et al., 2012).

A NF é seletiva para íons bivalentes, mas permite alguma passagem de íons monovalentes (MULDER, 1996; JUDD; JEFFERSON, 2003; MASSE; MASSÉ; PELLERIN, 2007; MOHAMMAD et al., 2015). Para Motta et al. (2013), a nanofiltração pode operar sob pressões mais baixas, de forma eficiente (5 bar a 25 bar), uma vantagem sobre a osmose inversa, que necessita de pressões mais elevadas (15 bar a 80 bar), o que representa um menor custo energético.

De acordo com Lu e Hang (2019) membranas de NF que possuem massa molecular de corte (*cut off*) de 200 Da apresentam desempenho similar às membranas de OI quando operadas sob baixa pressão, como por exemplo NF090.

3.10.1.4 Osmose Inversa (OI)

O fenômeno de osmose consiste na passagem do solvente de uma solução mais diluída (hipotônica) para outra com maior concentração (hipertônica), através de uma membrana semipermeável aos íons H⁺ e OH⁻, que permite a passagem do solvente, mas não a do soluto Figura 8 (a) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A presença do soluto gera um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana que conduz o transporte. No entanto, o processo de transferência do solvente cessa quando as concentrações das duas soluções se igualam (Figura 8 (b)), ou seja, ocorre o equilíbrio osmótico, sendo a diferença de pressão entre os dois lados da membrana definida como a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) de equilíbrio entre as duas soluções. No entanto, o fluxo osmótico pode ser invertido, caso uma pressão maior que a pressão osmótica ($\Delta P > \Delta \pi$) seja aplicada à solução concentrada. Neste caso, o potencial químico do solvente na solução mais concentrada será maior do que o potencial químico do solvente na solução mais diluída. Esse fenômeno recebe o nome de osmose inversa e está representado na Figura 8 (c) (MANCUSO; SANTOS, 2003; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).



Figura 8: (a) Representação esquemática do fluxo osmótico, (b) Equilíbrio osmótico, (c) OI. Fonte: Adaptada de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

A OI é utilizada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. A diferença entre a OI e a NF está no tamanho do soluto retido, visto que as membranas de OI são mais fechadas e apresentam uma maior resistência à permeação (Figura 9), o que facilita um aumento de escala. Por este motivo, nos processos de OI são necessárias pressões mais elevadas do que as utilizadas em NF (TCHOBANOGLOUS et al., 2016).



Figura 9: Ilustração de uma planta de osmose inversa. Fonte: GOMES, 2011.

A OI têm sido utilizada para a dessalinização de água salina e salobra devido à sua capacidade de remover espécies iônicas com diâmetro de aproximadamente 0,1 nm como íons hidratados e moléculas com baixa massa molecular, na produção de água ultrapura, efluentes industriais, para concentrar lixiviado e concentrar alimentos líquidos (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006). No entanto, o número de projetos que utilizam OI para tratar águas residuais municipais e efluentes industriais para reúso ainda é relativamente baixo (INTO; JÖNSSON; LENGDÉN, 2004).

De acordo com Santoyo, Carrasco e Gómez (2003), os processos de OI têm se mostrado úteis no tratamento de efluentes industriais e de diversos setores, como por exemplo, indústria petroquímica. A eficiência das membranas de OI apresenta-se como uma excelente estratégia em regiões que sofrem com a escassez de água doce (BERNARDO; DRIOLI, 2010; QUEVEDO et al., 2011). NORBERG et al. (2007) reportam que algumas membranas de OI podem operar sob baixa pressão e produzir permeado de qualidade elevada, assim como sob altas pressões, o que reduz significativamente os custos.

Determinados parâmetros, como IDS, pH e turbidez devem ser monitorados durante o processo de OI, e os respectivos valores de referência são fornecidos pelos fabricantes das membranas (ROSA, 2012).

Wang et al. (2014) utilizaram a OI como pós-tratamento à etapa de coagulaçãofloculação, com adição de policloreto de alumínio para adequar o efluente, oriundo do sistema de resfriamento de uma indústria petroquímica, ao reúso com reciclo e alcançaram valores satisfatórios tanto em escala de bancada quando em escala piloto.

3.10.2 Parâmetros controlados nos processos de separação por membranas (PSM)

3.10.2.1 Permeabilidade (Lp) e Fluxo (J)

O transporte durante o fenômeno de OI segue o modelo conhecido como sorção-difusão, onde as espécies permeantes são solubilizadas no material que compõem a membrana e, em seguida, difundem-se através de sua espessura movidas por um gradiente de potencial químico até a etapa de dessorção, para o lado do permeado, de acordo com o modelo descrito pela Equação 3 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; BUNANI et al., 2015).

$$J=Lp. (\Delta P-\Delta \pi) (L.h^{-1}.m^2)$$
(3)

onde J é o fluxo permeado, Lp é a permeabilidade hidráulica, ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana, e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

A taxa de permeabilidade pode ser medida pela relação da vazão do permeado (Qp) em uma determinada área (A), submetida a uma determinada pressão (P), por um tempo específico (t), conforme a Equação 4.

$$Lp = \frac{Qp}{tAP} (L.h^{-1}.m^{-3}.bar^{-1})$$
(4)
De acordo com Lautenschlager, Pereira Filho e Pereira (2009) a permeabilidade é um parâmetro que avalia de forma quantitativa o desempenho de um sistema de membranas.

3.10.2.2 Rejeição (R%)

A rejeição é um parâmetro utilizado na avaliação da membrana, baseado na seletividade da membrana, que pode ser expressa em termos da rejeição ao soluto, conforme Equação 5 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$R(\%) = [1 - \frac{Cp}{Ca}] \cdot 100 \quad (1 - \frac{mg/L}{mg/l}) \cdot 100$$
(5)

onde R é a rejeição do soluto, e Cp corresponde à concentração do soluto no permeado e Ca corresponde à concentração do soluto na alimentação.

3.10.2.3 Grau de recuperação (GR)

O grau de recuperação (GR) é definido como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expresso em porcentagem (Equação 6). Este parâmetro é utilizado para definir a eficiência de operação de um sistema e está relacionado ao potencial de formação de incrustações (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

GR (%)=
$$\frac{\text{Qp}}{\text{Qa}}.100 \quad \left(\frac{\frac{m^3}{h}}{\frac{m^3}{h}}\right).100$$
(6)

onde Qp é a vazão de permeado e Qa é a vazão da alimentação.

Quanto maior for o grau de recuperação, maior será a concentração dos solutos na corrente do concentrado, além de aumentar o potencial para a formação de incrustações nas tubulações do sistema.

3.10.3 Problemas associados aos PSM

De acordo com Tchobanoglous et al. (2016), normalmente são encontrados alguns tipos de problemas relacionados à qualidade da água em operações de torres de resfriamento, como: crescimento biológico, polarização por concentração e incrustações. Tais problemas podem ocorrer em água doce, efluentes e água recuperada pela presença de constituintes que podem causar estes problemas, mas suas concentrações em águas recuperadas e efluentes são muito maiores.

 Polarização por concentração: durante o processo de filtração, a capacidade seletiva da membrana conduz ao aumento de alguns componentes; com isso, ocorre o aumento da concentração dos solutos rejeitados próximo à interface entre a membrana e a solução. Essa elevação promove o aumento da pressão osmótica e a consequente redução da força motriz e do fluxo de permeado. Esse processo é denominado polarização de concentração e está representado na Figura 10 (SCOTT, 1995; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).



Figura 10: Fenômeno de polarização de concentração. Fonte: Adaptado de MULDER,1996.

onde JC é fluxo convectivo em direção à membrana, JCp é o fluxo do soluto através da membrana e Cb e Cm correspondem às concentrações no seio da alimentação e na superfície da membrana, respectivamente.

O aumento da velocidade de escoamento tangencial provoca turbulência no meio e arrasta grande parte das partículas, e aumenta a taxa de permeação; desta forma, reduz a polarização

por concentração. A operação do processo a pressões baixas também reduz a ocorrência do fenômeno (JÖNSSON; JÖNSSON, 1995; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Embora a polarização por concentração seja um fenômeno de natureza reversível, caso tenha forte intensidade, pode provocar efeitos irreversíveis como incrustações e bioincrustações. Os principais problemas decorrentes da polarização por concentração são (GUIMARÃES, 2012)

- Queda do fluxo de permeado;
- Perda de seletividade devido à passagem de soluto através da membrana;
- Precipitação de soluto ou formação de gel na superfície da membrana se a concentração do soluto exceder o limite de solubilidade;
- Riscos de alteração na composição inicial da membrana, devido à alta concentração de soluto na interface da membrana;
- Favorecimento de incrustações por deposição.

• *Fouling*: este problema é decorrente da formação de materiais particulados, matéria orgânica, metais oxidados e depósitos salinos, devido às precipitações de sais formados por alguns íons, como Ca²⁺, Mg²⁺, SiO₂ e PO₄²⁻, quando suas concentrações atingem o limite de solubilidade em equilíbrio com o composto sólido formado dos mesmos se torna insolúvel (TCHOBANOGLOUS et al., 2016). É uma deposição de partículas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas e sais retidos sobre a superfície da membrana, podendo ser irreversível e pode ser influenciado por fatores como concentração, temperatura, pH, força iônica e interações específicas (MULDER, 1996; HOEK; KIM; ELIMELECH, 2002; XU et al., 2006; HERZBERG; ELIMELECH, 2007; BAE et al., 2011; FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014; AL MANUN et al., 2017).

O parâmetro carbono orgânico dissolvido (COD) também é considerado um dos principais fatores causadores do *fouling*, causando entupimento dos poros e formação de camada gelatinosa sobre a membrana (LÖWENBERG et al., 2015; STEIN et al., 2016).

O *fouling* ocasiona a queda no fluxo de membrana ao longo do tempo, que pode ocorrer por diferentes mecanismos: adsorção de solutos sobre a membrana, a deposição de pequenas partículas coloidais nos poros da membrana e a união de partículas formando uma camada sobre a membrana (VIGNESWARAN et al., 2012; FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014). Entretanto, mesmo com a possibilidade do *fouling*, a aplicação da tecnologia de filtração por membranas produz um permeado de alta qualidade, o que contribui para a sustentabilidade do processo (ACERO et al., 2010). A Figura 11 mostra o comportamento do permeado ao longo da formação do *fouling*.



Figura 11: Queda no fluxo de permeado causada pela polarização de concentração devido à formação de incrustações. Fonte: GUIMARÃES, 2012.

Segundo Tchobanoglous et al. (2016), o *fouling* é resultado de uma série de processos químicos e biológicos que culminam na inibição da transferência de calor em um sistema de troca térmica. Para minimizar este fenômeno, pode-se adicionar dispersantes químicos ou coagulante, como rotinas de limpeza do sistema por métodos químicos ou físicos. Os métodos físicos consistem na lavagem a favor do fluxo ou contra fluxo (retrolavagem) (EBRAHIM, 1994). Já os métodos químicos estão baseados em reações químicas, como hidrólise e saponificação (TRAGARDH, 1989).

Al Manun et al. (2017) estudaram o efeito do *fouling* na NF e observaram que concentrações de sílica de 300 ppm e 500 ppm podem ocasionar redução de 8% no fluxo de permeado após 5h e 3h de operação, respectivamente. Também reportam que quanto maior a pressão, maior será a deposição de sal para soluções com a mesma concentração, portanto mais rápido ocorrerá o fenômeno. No exemplo estudado, pressões de cerca de 10 bar formaram uma camada de sal 10% maior do que a mesma solução quando filtrada sob pressão de 8 bar. A grande contribuição deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia detalhada, a fim de melhor mensurar os parâmetros que contribuem para o surgimento do *fouling*.

O trabalho de Lu e Huang (2019) analisou o comportamento de membranas de OI de poliamida no processo de dessalinização de água salobra, após a inserção de grupos funcionais

capazes de alterar as propriedades físico-químicas das membranas, com o objetivo de minimizar os efeitos de incrustação e a redução no fluxo de permeado em função da formação de camada de sílica. Como resultados, foram identificados mecanismos capazes de prever a formação da incrustação (associada às características da superfície da membrana em função da deposição de sílica), sendo a repulsão eletrostática o principal mecanismo. O trabalho ressalta a importância de se desenvolver novos arranjos heurísticos, resistentes à incrustação para membranas de OI.

A elevação dos custos de operação de uma planta de OI pode ser atribuída à incrustação. Este aumento pode ser da ordem de mais de 50%. As características químicas, físicas e biológicas da alimentação, do tipo de membrana e das condições hidrodinâmicas do sistema podem afetar diretamente esse fenômeno (ZHANG; LAMB; LEWIS, 2005; GUIMARÃES, 2012).

Uma forma de reduzir o potencial incrustante de efluentes é alcançada controlando os fatores que podem interferir na precipitação de sais. A troca iônica é uma tecnologia usada para reduzir a formação de incrustações de cálcio e magnésio (TCHOBANOGLOUS et al., 2016).

Ao considerar os fatores citados na literatura como facilitadores do surgimento de fenômenos de deposição ou incrustação, os tratamentos aplicados em sistemas de resfriamento devem priorizar a qualidade da água de alimentação e de recirculação e controlar também o crescimento microbiano (depósito biológico).

O depósito biológico conhecido como *biofouling* pode produzir substâncias corrosivas durante sua formação e levar à biodegradação das membranas. De acordo com Chien et al. (2012), a possibilidade de emissão de aerossóis, os quais podem transportar organismos como *Legionella pneumophila*, aumenta ainda mais a preocupação com a incrustação biológica, tornando-a um problema de saúde pública.

O controle da incrustação biológica pode ser realizado com a redução de matéria orgânica presente nas correntes, adição de biocidas, controle do pH, inibidores de incrustações e prétratamento (COSTA, 2009; TCHOBANOGLOUS et al., 2016). Chien et al. (2012) estudaram o crescimento biológico em sistemas de resfriamento, abastecidos com águas residuárias, e constataram que o biocida monocloroamina é eficiente no controle do crescimento biológico, embora seja mais fraco se comparado ao hipoclorito.

O principal tratamento na desinfecção de águas para prevenir a incrustação biológica consiste na administração contínua de cloro, entretanto degrada o material de composição (poliamida) das membranas de OI (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; BAKER, 2012).

Dada a relevância do potencial de incrustação de uma amostra, são necessários estudos de acompanhamento do potencial incrustante e/ou corrosivo da água em sistemas de resfriamento, através de análise de índices de incrustação. De acordo com Tateoka (2014), o índice de incrustação é uma estimativa do que poderá ocorrer na membrana e do pré-tratamento que será necessário antes da passagem pelas membranas de NF ou OI.

O parâmetro índice de densidade de sedimentos (IDS) é bastante utilizado para indicar a tendência de incrustação de uma amostra (MIERZWA; HESPANHOL, 2005; EDZWALD, 2011). Segundo Crittenden et al. (2010), o IDS é um dos parâmetros de qualidade da água de maior importância para sistemas de NF e OI.

Além disso, a necessidade da manutenção da permeabilidade das membranas, associada à necessidade de redução de limpezas químicas frequentes e do aumento da vida útil das membranas, destacam a importância de sistemas de pré-tratamento (SCOTT, 1995; SINGH, 2005; BAKER, 2012).

3.11 Pré-tratamento

A vulnerabilidade dos PSM, principalmente da OI e NF, demanda água de abastecimento de qualidade elevada. Para garantir a eficiência da filtração, uma rotina periódica de limpeza deve ser implementada no sistema de operação e formas de pré-tratamento devem ser realizadas para garantir a estabilidade da qualidade da água de abastecimento, independente da variação da qualidade da água bruta (AL-MALEK; AGASHICHEV; ABDULKARIM, 2005; AREVALO et al., 2018).

O principal objetivo do pré-tratamento é adequar a água de abastecimento ao tratamento posterior, no caso do sistema de membranas, minimizando incrustações (LAUTENSCHLAGER; PEREIRA FILHO; PEREIRA, 2009; CRITTENDEN et al., 2012).

As características de composição da corrente a ser tratada irão determinar o tipo de prétratamento a ser aplicado. Os pré-tratamentos mais comuns costumam ser o tratamento convencional, que inclui os processos de desinfecção, coagulação, floculação e sedimentação, e os tratamentos de filtração por membranas, no qual geralmente são utilizadas membranas de MF e UF (FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014; ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019). Segundo Van Limpt e Van Der Wal (2014), embora a OI seja indicada para o tratamento de água de reposição em torres de resfriamento, o pré-tratamento por UF é recomendado para prevenir a ocorrência de *fouling*. A escolha do pré-tratamento correto é fundamental, uma vez que a sua ineficiência pode causar o aumento da frequência de limpezas para restaurar fluxos de permeado e/ou a degradação da membrana aplicada ao processo subsequente (FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014; ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019).

A água que irá abastecer o sistema de OI deve conter baixos teores de sólidos suspensos, matérias coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; OLIVEIRA, 2007).

Até o final do século passado, muitas indústrias utilizaram pré-tratamento convencional, que é definido como pré-tratamento químico e físico sem a utilização de tecnologias de membrana, que baseia-se em processos como: coagulação-floculação, sedimentação, filtro de areia e filtro cartucho. Porém, com o declínio da qualidade da água tratada e diminuição dos custos de filtração por membrana, a utilização de pré-tratamento por membrana antes do estágio de OI ganhou força como alternativa ao pré-tratamento convencional e também de forma combinada a eles (VIAL; DOUSSAU, 2003; WOLF; SIVERNS, 2004; BADRUZZAMAN et al., 2019).

Bunani et al. (2015) reportam que efluentes de águas residuais municipais tratadas pelo processo convencional de lodo ativado ainda apresentam altas concentrações de partículas coloidais, sólidos suspensos, orgânicos dissolvidos e elevada atividade biológica. Assim, é recomendada uma etapa de pré-filtração antes que o efluente siga para processos de separação por membranas, como NF e OI.

Gabelich, Yun e Coffey (2003) testaram pré-tratamento por MF, tratamento convencional (coagulação-floculação) e tratamento convencional com ozonização e biofiltração. Os resultados demonstraram que o tratamento convencional com a ozonização e biofiltração reduziu o teor de carbono orgânico total (COT); o tratamento convencional apresentou remoção de 99% na contagem de bactérias e coliformes, mas não foi significativo na remoção de COT, e o tratamento por MF demonstrou eficiência tanto na remoção de bactérias e coliformes, quanto na remoção de COT, apresentando o melhor desempenho.

Os processos de MF e a UF são considerados elementos básicos para manter o bom desempenho de sistemas de OI e NF, sendo capazes de remover matéria orgânica, material particulado e sílica, o que reduz a possibilidade de *fouling* (YU et al., 2013).

Löwenberg et al. (2015) testaram diversas técnicas de pré-tratamento para o sistema de OI: UF, UF com coagulação com FeCl₃ e UF com policloreto de alumínio (PAC) de amostras de sistemas de resfriamento. Os resultados obtidos sugerem que a maior remoção de espécies causadoras de *fouling*, incluindo COD, foi a combinação de UF com FeCl₃; porém, a concentração de Fe³⁺ residual é capaz de causar *fouling* em membranas de osmose inversa em um prazo máximo de 5 dias, além de provocar aumento na turbidez do efluente. A associação de UF com PAC foi eficiente na remoção de COD, mas a adição de reagentes químicos na torre de resfriamento pode alterar o desempenho do processo de adsorção. Já a UF, somente, apresentou a menor remoção de matéria orgânica, se comparada aos demais processos testados, e não deixou qualquer efeito residual.

De acordo com Lautenchlager, Pereira Filho e Pereira (2009), a UF como pré-tratamento da OI é mais eficiente do que a MF, por aumentar os intervalos de limpeza do sistema de OI. Frick, Féris e Tessaro (2014) testaram formas de pré-tratamento para o sistema de osmose inversa, tais como coagulação/floculação, filtro de areia, filtração por carvão ativado, além das combinações desses processos, e concluíram que a filtração por carvão ativado combinada ao filtro de areia apresentou melhores resultados, atingindo remoções de 39% de IDS, 97% de turbidez, 50% de sílica e 30% de dureza total.

Segundo Farahani et al. (2016) tanto o pré-tratamento com coagulação seguida de filtração em carvão ativado quanto o pré-tratamento baseado apenas na UF são capazes de adequar a amostra para a posterior filtração por NF ou OI, em termos de turbidez e IDS.

3.12 Comentários Gerais

Embora a água seja um recurso essencial para a vida, sua disponibilidade é limitada, até mesmo em locais com abundância deste recurso como o Brasil. Fatores como fenômenos naturais, crescimento populacional, maior urbanização e, em consequência, poluição dos recursos hídricos, acentuam o quadro de escassez de água. Soma-se a isso a concentração populacional em locais onde a água encontra-se em menor proporção.

Com a crescente redução da disponibilidade hídrica, torna-se imperativa a adoção de medidas que proporcionem um melhor aproveitamento da água e que reduzam o potencial poluidor.

Nesse contexto, ferramentas que promovam um melhor gerenciamento de águas e efluentes, são essenciais. O Diagrama de Fontes de Água (DFA) é uma ferramenta bastante utilizada na otimização de recursos hídricos, contudo faltam estudos acerca de sua aplicação em alguns setores industriais, como por exemplo usinas termoelétricas. Além disso, os trabalhos publicados com o DFA, até o presente momento não realizaram uma verificação da proposta

feita pela ferramenta em escala de bancada. Tal verificação é fundamental, uma vez que, pretende-se aplicar a configuração proposta em indústrias de grande porte e uma mudança da fase teórica para a fase piloto pode necessitar de ajustes, que feitos em larga escala podem onerar desnecessariamente o processo.

O cenário proposto pelo DFA pode indicar a necessidade de regeneração, ou seja, tratamento da corrente, para que sua reutilização seja possível. E, apesar da escassez de recursos hídricos ser maior em determinadas regiões do país (como a semiárida, por exemplo), nota-se que poucos estudos se dedicam a aplicar ferramentas que otimizem o uso da água nessas regiões.

De maneira geral, regiões que sofrem com a crise hídrica de maneira mais severa, como por exemplo o Nordeste do Brasil, por muitas vezes dependem de açudes para prover o aporte de água para suas indústrias e, este é o caso da termoelétrica objeto de estudo deste trabalho. Os açudes são considerados fontes diferenciadas pela sua composição e sazonalidade, o que representa um desafio para a implementação de formas de tratamento que visem a qualidade na operação de processos e ao mesmo tempo a economia de água.

Assim, diante de um cenário que retrata uma região gravemente afetada pela crise hídrica e uma indústria que se encontra ameaçada pela escassez de água e utiliza uma fonte que sofre com as variações climáticas e apresenta características específicas, é imperativo que sejam desenvolvidos estudos capazes de contribuir com a otimização do uso da água no setor termoelétrico.

4. Metodologia

De acordo com a revisão de literatura realizada neste trabalho (Item 3), o método DFA não só ainda não foi aplicado em usinas termoelétricas, como também não foi aplicado em regiões sob grave escassez hídrica, que recebem aporte de água de açude.

Sendo assim, as amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas na usina Pecém II, localizada no estado do Ceará, que utiliza carvão mineral para geração de energia elétrica e possui capacidade instalada de 365 MW, contribuindo com o abastecimento do subsistema Nordeste. A usina pertence ao Complexo Pecém, que produz volume de energia equivalente a 60% do consumo do estado do Ceará e 10% do consumo do Nordeste.

Já as análises experimentais foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes, que pertence à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Para o desenvolvimento deste trabalho, a metodologia foi dividida em 6 etapas principais, resumidas e representadas na Figura 12.

| | Levantamento de dados |
|---------------------------|---|
| $\left \sum_{2} \right $ | Aplicação do DFA |
| \mathbb{N}_{3} | Análise de sensibilidade do método DFA |
| \mathbb{N}_{4} | Verificação experimental do método |
| \bigvee_{5} | • Verificação da proposta de tratamento |
| \mathbb{N}_{6} | Análise de custos |

Figura 12: Principais etapas da metodologia.

Considerando as etapas da metodologia, o presente trabalho tem como objetivo propor um procedimento de verificação da adequação dos dados inseridos no DFA, de validação dos cenários gerados e selecionados como promissores e, de suas respectivas propostas de tratamento.

Etapa 1: Levantamento de dados

Esta fase teve seu início com a identificação das correntes e a coleta de dados de monitoramento por um período de dois anos (2015 a 2017). Durante este período a usina operou sob ciclos de concentração diferentes, sendo os principais: 6, 8,35, 13,11 e 19. O ciclo de

concentração 6 foi considerado para a análise de sensibilidade, enquanto o ciclo de concentração de 8,35 está presente apenas nos anexos deste trabalho. A etapa de aplicação do método DFA e os testes das propostas de tratamento em escala de bancada foram realizados sob o ciclo de concentração de 13,11, enquanto a etapa de verificação experimental do método foi realizada somente para o ciclo de concentração 19.

Para melhor direcionar o estudo, foram destacados os parâmetros que mais impactavam de forma negativa o efluente, ocasionando problemas operacionais; em seguida, os íons que compõem tais parâmetros foram selecionados como principais contaminantes e todo o estudo foi baseado nesses íons.

A configuração atual da usina apresenta o açude como a única fonte externa e sua utilização destina-se ao abastecimento geral da usina. Entretanto, tendo em vista ao reúso, são investigadas outras fontes em potencial, seja para abastecer a usina de forma geral ou para contribuir de forma complementar no abastecimento de determinadas operações.

Ainda nesta fase, a partir da visualização das plantas pertencentes à usina, que demonstram a dinâmica das correntes, foi elaborado um fluxograma dos processos hídricos, a fim de elucidar as entradas e saídas do sistema, assim como os pontos de mistura de correntes. Logo após, é elaborado um balanço hídrico para correlacionar as amostras com suas vazões e seus respectivos contaminantes, com o propósito de aplicar o método Diagrama de Fontes de Água (DFA).

Etapa 2: Aplicação do DFA

Após a etapa 1 ter sido concluída, todas as informações necessárias para o uso do método DFA já encontravam-se disponíveis. Assim, nesta fase, o DFA é aplicado e os cenários resultantes deste processo são analisados para definir a melhor configuração para realocação do efluente. E, nos casos em que a concentração final dos contaminantes presentes no efluente excede o limite permitido para o reaproveitamento do efluente em outro processo ou para o descarte em corpo receptor, são propostas alternativas de regeneração (tratamento) visando o reúso e/ou reciclo.

Etapa 3: Análise de sensibilidade do DFA

Diversos trabalhos, como este, apresentam longos períodos de monitoramento e, no intuito de garantir que o uso de dados médios de concentração de contaminantes é adequado, é realizado nesta fase um estudo de sensibilidade. São gerados cenários com valores de concentração de contaminantes mínimos e médios e, posteriormente, é feita uma análise comparativa dos resultados obtidos.

Nesta etapa, para avaliar o consumo mínimo de água total por meio da comparação entre dados médios e mínimos de comparação, foi utilizado o ciclo de concentração 6 por representar o menor ciclo médio (maior consumo médio de água pela usina) durante o período analisado.

Esta etapa representa mais um avanço na aplicação do DFA, pois acrescenta mais uma etapa de verificação para o método, tornando-o cada vez mais confiável.

Eapa 4: Validação experimental do método DFA

Embora o método DFA venha sendo aplicado a diversos setores da indústria, em nenhum dos trabalhos, até o presente momento, houve uma etapa de teste preliminar em escala de bancada aplicada aos cenários selecionados como promissores, com o objetivo de verificar se os dados obtidos por meio da simulação apresentam reprodutibilidade. Desta forma, nesta etapa, a fim de confirmar os resultados obtidos através da simulação, foram realizados testes de caracterização da amostra em laboratório.

Para relizar esta etapa foi necessário ter amostras coletadas na usina, portanto foi considerado o ciclo de concetração 19, que representava a amostra coletada mais recente.

Etapa 5: Validação das propostas de tratamento para o reúso e/ou reciclo do efluente

As propostas de tratamento para os cenários foram validadas com testes em bancada e determinação de parâmetros de caracterização em laboratório, para confirmar a eficiência do tratamento proposto. Foram simulados dois tipos de tratamento por filtração por membranas: nanofiltração e osmose inversa, sob três condições operacionais diferentes, cada e, em ambos os casos as amostras foram pré-tratadas por ultrafiltração.

O ciclo de concentração considerado nesta etapa foi 13,11 por representar a média do período analisado e melhor representar a realidade da usina.

As etapas quatro e cinco apresentam formas de verificar os resultados da simulação antes que as propostas sejam implementadas na indústria, a qual possui uma escala maior e caso haja algum ajuste a ser realizado na proposta, testes em escala de bancada representam um menor custo e maior confiabilidade e, consequentemente, geram um menor prejuízo para a indústria.

Etapa 6: Análise de custos do(s) cenário(s) promissor(es)

Os cenários selecionados, após a validação experimental, são avaliados em função dos custos de implementação e da redução de captação de água e descarte de efluentes proporcionados.

4.1 Levantamento de dados

A Figura 13 representa, de forma resumida, o passo a passo desta etapa:



Figura 13: Etapas do levantamento de dados.

4.1.1 Identificação de dados

Para esse estudo foram utilizados dados reais de uma usina termoelétrica localizada no estado do Ceará, denominada Pecém II, monitorada por um período de dois anos (fevereiro de 2015 a fevereiro de 2017). Já as coletas foram realizadas nos períodos de agosto de 2015, novembro de 2015 e fevereiro de 2017, e foram coletados 100L de amostra de cada corrente, para cada lote. As amostras foram previamente acondicionadas em embalagens plásticas com lacre. No intuito de melhor representar a realidade da usina, foram considerados neste trabalho, para fins de simulação, apenas os dados do segundo ano de monitoramento (de fevereiro de

2016 a fevereiro de 2017), pois a condição operacional deste período foi alterada em relação ao ano anterior. A identificação e origem das amostras estão representadas na Tabela 9.

| Número | | | | | |
|---------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--|--|
| da | Nome da amostra | Sigla | Origem da amostra | | |
| amostra | | | | | |
| 1 | Purga da torre de resfriamento 1 | TR01 | Purga da torre de resfriamento 1 | | |
| 2 | Purga da torre de resfriamento 2 | TR02 | Purga da torre de resfriamento 2 | | |
| 3 | Purga da torre de resfriamento 3 | TR03 | Purga da torre de resfriamento 3 | | |
| 4 | Blowdown da caldeira | B60 | Blowdown da caldeira | | |
| 5 | Bacia de águas pluviais I | B65 | Águas pluviais | | |
| 6 | Bacia de águas pluviais II | B66 | Águas pluviais | | |
| 7 | Bacia do pátio do corvão | B74/75 | Água de lavagem do pátio de | | |
| / | Bacia do patio de calvao | | carvão | | |
| 8 | Bacia de efluente final | Ponto | Combinação de todas as | | |
| 0 | Bacia de endente iniai | В | correntes | | |
| | | | Blowdown da caldeira | | |
| | | | + | | |
| 9 | | FT | Água de lavagem do pátio de | | |
| | | EI | carvão | | |
| | | | + | | |
| | | | Bacia neutralizadora | | |

Tabela 9: Lista de amostras e suas respectivas origens.

4.1.2 Seleção de contaminantes

A seleção de contaminantes foi baseada nos parâmetros mais prejudiciais para reúso em purgas da torre de resfriamento. Desta forma, foram avaliados íons que contribuem para alcalinidade e dureza, como cálcio e magnésio e que elevam os riscos de incrustação e corrosão, como cloreto, sulfato e sílica (CARVALHO; MACHADO, 2010). E caso os resultados apontem para a necessidade de um tratamento, estes íons podem ser um fator limitante para o tratamento por membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A Tabela 10 apresenta os contaminantes selecionados para este trabalho e suas respectivas identificações.

| Tabela 10: Identificação de contaminantes. | | | | | |
|--|---------------|--|--|--|--|
| Contaminantes | Representação | | | | |
| Sílica | А | | | | |
| Cloreto | В | | | | |
| Cálcio | С | | | | |
| Sulfato | D | | | | |
| Magnésio | E | | | | |

Os compostos de carbono foram analisados de forma pontual no efluente final, uma vez que as torres de resfriamento recebem tratamento com biocidas, anti-incrustantes e dispersantes. Assim, o maior prejuízo causado pela presença de carbono orgânico dissolvido seria no sistema de tratamento por *biofouling*.

4.1.3 Identificação de Fontes Externas (FE)

As fontes externas representam uma corrente que está disponível para prover aporte hídrico para o sistema. Neste trabalho foram consideradas quatro fontes externas (Tabela 11). A escolha destas fontes ocorreu em função da vazão e/ou da qualidade da água disponibilizadas por essas correntes.

| Fonte externa (FE)RepresentaçãoAçudeFE1Unidade de Tratamento (UT)FE2B65 (Bacia de águas pluviais I)FE3B66 (Bacia de águas pluviais II)FE4 | Tabela 11: Identificação de fontes | externas (FE). |
|---|------------------------------------|----------------|
| AçudeFE1Unidade de Tratamento (UT)FE2B65 (Bacia de águas pluviais I)FE3B66 (Bacia de águas pluviais II)FE4 | Fonte externa (FE) | Representação |
| Unidade de Tratamento (UT)FE2B65 (Bacia de águas pluviais I)FE3B66 (Bacia de águas pluviais II)FE4 | Açude | FE1 |
| B65 (Bacia de águas pluviais I)FE3B66 (Bacia de águas pluviais II)FE4 | Unidade de Tratamento (UT) | FE2 |
| B66 (Bacia de águas pluviais II) FE4 | B65 (Bacia de águas pluviais I) | FE3 |
| | B66 (Bacia de águas pluviais II) | FE4 |

Tabela 11: Identificação de fontes externas (FF)

Além disso, é preciso determinar as concentrações de cada fonte externa. Por enquanto, o DFA não lida com múltiplas concentrações em uma determina fonte externa. Por este motivo, é preciso considerar o valor médio dentre as concentrações dos contaminantes presentes numa dada fonte para cada ciclo de concentração (MIRRE; YOKOYAMA; PESSOA, 2015). A Tabela 12 mostra as concentrações fornecidas dos contaminantes para cada fonte externa, tendo como base de cálculo os dados de monitoramento e todos os ciclos de concentração realizados na Usina.

| Fonte | Nome | Ciclo de concentração | Contaminantes | Concentração (ppm) | Concentração Média (ppm) | |
|-------|-----------------|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------------|--|
| | | 4 | А | 4,6 | | |
| | | | В | 100,9 | | |
| | | 6 | С | 1,5 | ≈ 22,1 | |
| | | | D | 3,5 | | |
| | | | Е | 0 | | |
| | | | А | 4,6 | | |
| | | | В | 100,9 | | |
| | | 8,35 | С | 1,5 | ≈ 22,1 | |
| | | | D | 3,5 | | |
| 1 | Aanda | | E | 0 | | |
| 1 | Açude | | А | 6,2 | | |
| | | | В | 86,2 | | |
| | | 13,11 | С | 10,4 | ≈ 22,3 | |
| | | | D | 2,3 | | |
| | | | E | 6,6 | | |
| | | | А | 6,2 | | |
| | | | В | 86,2 | | |
| | | 19 | С | 10,4 | ≈ 22,3 | |
| | | | D | 2,3 | | |
| | | | E | 6,6 | | |
| | | | А | 11,3 | | |
| | | | В | 252,9 | | |
| 2 | UT | Todos | С | 26,1 | ≈ 87,5 | |
| | | | D | 113,5 | | |
| | | | E | 33,7 | | |
| | | | А | 3,4 | | |
| | B65 | | В | 335,1 | | |
| 3 | (Bacia de águas | Todos | C | 165,0 | ≈ 180,3 | |
| | pluviais I) | | D | 392,9 | | |
| | | | E | 5,3 | | |
| | | | А | 4,3 | | |
| | B66 | | В | 515,8 | | |
| 4 | (Bacia de águas | Todos | С | 114,0 | \approx 212,0 | |
| | pluviais II) | | D | 366,2 | | |
| | | | Е | 59,7 | | |

Tabela 12: Concentração de contaminantes de cada fonte externa.

* A fonte externa 1 foi calculada para todos os ciclos de concentração por apresentar variações em suas concentrações em dados reportados pela própria usina.

As bacias *Blowdown* da caldeira, B 74/75 e Bacia Neutralizadora estão representadas na Tabela 13 através da corrente Efluente Tratado (ET).

Embora tenham a mesma origem, as FE 3 e 4 apresentam concentrações diferentes. Tal fato pode estar associado às condições em que se encontram essas bacias, pois situam-se junto ao pátio de carvão, sendo expostas à possível contaminação e não apresentam cobertura ou fechamento, sofrendo ação de variações climáticas.

4.1.4 Elaboração dos balanços hídricos

A Figura 14 representa o fluxograma de todas as correntes hídricas da usina estudadas neste trabalho.



Figura 14: Fluxograma representativo das correntes hídricas da usina termoelétrica utilizada neste estudo. (D) ponto de divisão de uma corrente; (M) ponto de mistura de correntes. O açude representa o ponto de água captada que é utilizada para o abastecimento.

A água captada no açude passa por uma etapa de filtração para remoção de sólidos grosseiros e é bombeada para um tanque, que fornece água de reposição para as três torres de resfriamento (TR01, TR02 e TR03), cujas purgas são destinadas ao Ponto B (bacia de efluente final). No pátio, encontram-se as bacias B65 e B66, que permanecem expostas às variações climáticas e são abastecidas de forma não contínua por águas pluviais; suas vazões também são destinadas ao Ponto B (bacia de efluente final). Já a corrente denominada efluente tratado (ET) é composta por três bacias: uma bacia neutralizadora, *blowdown* da caldeira (B60) e a bacia B74/75, que permanece exposta para captação da água resultante da lavagem do pátio de carvão. A corrente resultante da soma das três correntes citadas é enviada para tratamento por

coagulação-floculação pela unidade de tratamento e o efluente tratado segue para o Ponto B (bacia de efluentes final). Nota-se que todas as correntes são direcionadas para o Ponto B (bacia de efluente final).

Após a elaboração do fluxograma (Figura 14), os balanços hídricos foram preparados utilizando os dados de monitoramento (concentrações (Tabela 12) e vazões (Tabela 13)) fornecidos pela usina Pecém II para o período de 2015 a 2017. De acordo com os dados do período de 2015 a 2016 foi calculado o ciclo de concentração médio de 6 e máximo de 8,35. Já os dados do período de 2016 a 2017 foram utilizados para calcular o ciclo de concentração médio de 13,11 e máximo de 19. A Tabela 13 apresenta a identificação das correntes e suas respectivas vazões.

| Tabela 13: Resumo da identificação e vazões totais das correntes. | | | | | |
|---|--------------|--|--|--|--|
| Correntes | Vazões (t/h) | | | | |
| Abastecimento das torres de resfriamento | 2010 | | | | |
| Purga da torre de resfriamento 1 (TR01) | 55 | | | | |
| Purga da torre de resfriamento 2 (TR02) | 55 | | | | |
| Purga da torre de resfriamento 3 (TR03) | 55 | | | | |
| Efluente Tratado (ET) | 150 | | | | |
| Bacia de águas pluviais I (B65) | 10 | | | | |
| Bacia de águas pluviais II (B66) | 10 | | | | |
| Bacia de efluente final (Ponto B) | 335 | | | | |

A usina trata e envia seu efluente final para uma empresa terceirizada que se responsabiliza por fazer o tratamento final e desacarte do efluente, adequando-o para o lançamento em corpos hídricos. Assim, a Tabela 14 reporta os limites de concentração permitidos pela usina no efluente final.

| Contaminante | Representação | Concentração (ppm) | | | | | | |
|--------------|---------------|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| Sílica | А | 5,25 | | | | | | |
| Cloreto | В | 250 | | | | | | |
| Cálcio | С | 34 | | | | | | |
| Sulfato | D | 250 | | | | | | |
| Magnésio | Е | * | | | | | | |

Tabela 14: Limites de concentração permitidas no efluente final. Fonte: EDP.

*O valor do Magnésio não está regulamentado pela referência.

4.2 Aplicação do Diagrama de Fontes de Água (DFA) e geração de cenários

Para esta etapa são aplicadas as sequências detalhadas nos itens 4.3.1 e 4.3.2 para um ciclo de concentração médio de 13,11 (resultado da média aritmética dos dados de monitoramento de fevereiro de 2016 a fevereiro de 2017) e dados médios de concentração de contaminantes para cada FE. Os cenários elaborados consideram propostas sem regeneração e com regeneração.

4.3 Análise de sensibilidade do método DFA

O Diagrama de Fontes de Água (DFA) é uma técnica proveniente dos métodos de análise *Pinch* (LINHOFF; HINDMARSH, 1983; EL-HALWAGI; MANDUSIOUTAKIS, 1989). Sua grande vantagem consiste na simplicidade e facilidade de desenvolvimento a partir de cálculos manuais.

A etapa de análise de sensibilidade envolve a geração de cenários e, sendo assim, é apresentado, inicialmente nesta etapa, como é elaborado o DFA. A Figura 15 resume de forma ilustrativa a sequência na construção do DFA para um contaminante.



Figura 15: Esquema ilustrativo que representa a elaboração do DFA para casos de um contaminante.

4.3.1 Caso para um contaminante

Além de exemplificar a elaboração do DFA para casos com um único contaminante, este exemplo descreve de maneira simples todas as etapas principais, desde a elaboração do diagrama até a construção do fluxograma que representa a rede de transferência de massa.

A Tabela 15 apresenta dados de uma situação problema com um contaminante, considerando máximo reúso e uma única fonte externa com concentração de 0 ppm, apresentado no trabalho de Wang e Smith (1994a).

| Tabela 15: Dados do problema exemplo (wANG; SMITH, 1994a). | | | | | | | |
|--|---|----------|----------|------------------------|--|--|--|
| Operação (k) | $\mathbf{f}_{k}\left(\mathbf{t/h}\right)$ | Cik, max | Cfk, max | $\Delta m_{ki} (kg/h)$ | | | |
| 1 | 20 | 0 | 100 | 2 | | | |
| 2 | 100 | 50 | 100 | 5 | | | |
| 3 | 40 | 50 | 800 | 30 | | | |
| 4 | 10 | 400 | 800 | 4 | | | |

La (WANC, SMITH 1004a)

Para a utilização dos dados na elaboração do DFA, algumas etapas devem ser seguidas (GOMES, 2002):

1. Estabelecer limites, criando intervalos de concentração

Nesta etapa, a situação problema é dividida em intervalos de concentração, limitados pela concentração de fontes de água externa, e concentrações de entrada e saída das operações (fontes internas), organizadas de forma crescente, conforme a Figura 16.



Figura 16: Representação da etapa 1 da elaboração do DFA. Fonte: Adaptado de Gomes, 2002.

2. Identificação das operações após o balanço hídrico

As transferências de massa são representadas por uma seta, que tem seu início a partir da concentração de entrada em direção à concentração de saída, seguindo a uma ordem crescente de concentração de entrada, organizadas de cima para baixo. Nesta fase, as operações são identificadas no ponto de origem das setas, representadas em caixas e suas respectivas vazões limite (f_L) estão representadas à esquerda do diagrama, conforme a Figura 17.



Figura 17: Representação da etapa 2 da elaboração do DFA. Fonte: Adaptado de Gomes, 2002.

3. Determinação da quantidade de contaminante a ser assimilada em cada intervalo, por cada operação

Nesta etapa é calculada a quantidade de cada contaminante transferido em cada operação e em cada intervalo (i), conforme a Equação 8.

$$\Delta m_{ki} = f_{Lk} \cdot (C_{fi} - C_{ii}) \tag{8}$$

onde Δm_{ki} é a quantidade de contaminante a ser transferida na operação k, no intervalo i; f_{Lk} é a vazão da operação k; C_{fi} é a concentração final no intervalo i; C_{ii} é a concentração inicial no intervalo i. Os valores de cada Δm_{ki} são colocados entre parênteses sobre cada segmento de seta correspondente, conforme a Figura 18.



Figura 18: Representação da etapa 3 da elaboração do DFA. Fonte: Adaptado de Gomes, 2002.

4. Determinação do consumo de fontes de água (interna e/ou externa)

A rede de transferência de massa é então construída e visando garantir o mínimo consumo de água, três regras devem ser seguidas na seleção da fonte de água:

- (i) utilizar fontes de água externa, exclusivamente quando as fontes internas não estiverem mais disponíveis;
- (ii) transferir a máxima concentração possível dentro do intervalo de concentração;

(iii) a corrente deve permanecer na mesma operação, ainda que a operação passe por mais de um intervalo de concentração.

A vazão de água requerida da fonte de água p pela operação k, no intervalo de concentração i, pode ser determinada pelas equações 9 e 10, para fontes externa e interna, respectivamente.

$$f_{pki^{e}} = \frac{\Delta m_{ki}}{C_{fi} - C_{p}^{e}} - \frac{\sum_{j=1}^{N_{fia,i}} (f_{jki}^{i} [C_{fi} - C_{ij})]}{C_{fi} - C_{p}^{e}}$$
(9)

$$f_{pki^{i}} = \frac{\Delta m_{ki}}{c_{fi} - c_{p}^{i}} - \frac{\sum_{j=p-1}^{N_{fia,i}} (f_{jki}^{i} [c_{fi} - c_{ij})]}{c_{fi} - c_{p}^{i}}$$
(10)

onde C_{ij} é a concentração na qual a fonte interna j é usada no intervalo i, C_p^e a concentração da fonte externa p, C_{fi} a concentração final do intervalo i e $N_{fia,i}$ é o número de fontes internas disponíveis no intervalo i. Pela ordem de cálculo, se houver utilização de fonte interna no intervalo, os valores dos respectivos f_{ijki}^i são calculados antes do f_{pki}^e . A parcela do Σ representa

a quantidade de contaminante retirada pelas fontes internas, na operação k no intervalo i, que tem preferência sobre as fontes externas. A Figura 19 apresenta o consumo total de água e a transferência de contaminantes, em cada intervalo.



Figura 19: Representação da etapa 4 da elaboração do DFA. Fonte: Adaptado de Gomes, 2002.

A mínima vazão de água primária (0ppm) pode ser determinada pela soma das vazões do intervalo 1. Após a construção do diagrama é possível elaborar um fluxograma representativo do consumo de água e, a geração de efluentes (Figura 20).



Figura 20: Fluxograma gerado a partir do diagrama apresentado na Figura 19. Fonte: Gomes, 2002.

O DFA pode ser gerado para um ou para múltiplos contaminantes e, nos casos de múltiplos contaminantes, as etapas iniciais são idênticas às elaboradas para casos com um contaminante.

4.3.2 Caso para múltiplos contaminantes

Casos com múltiplos contaminantes são mais próximos da realidade industrial, devido à diversidade de contaminantes presentes e a transferência destes ocorre de forma simultânea (WANG; SMITH, 1994b). De acordo com o critério de proporcionalidade na quantidade transferida de contaminantes, a Equação 11 simplifica a relação de transferência, apresentando linearidade entre os contaminantes.

$$\frac{\Delta c_{jk}}{\Delta c_{ik}} = Constante \tag{11}$$

onde ΔC_{jk} representa a diferença de concentração do contaminante j na operação k; e ΔC_{ik} representa a diferença de concentração do contaminante i na operação k.

No intuito de garantir o mínimo consumo de água no processo, a carga mássica de cada contaminante a ser transferida (ou assimilada) entre as correntes (Δm_k) precisa ser atendida. Assim, faz-se necessária a análise dos dados de entrada para evitar situações chamadas de "violação de concentração" (quando a transferência de massa entre as correntes e/ou a concentração mínima de entrada na operação são ultrapassadas).

Os dados do exemplo estão apresentados na Tabela 16. É considerado que a fonte externa de água disponível possui a concentração 0 ppm, ou seja, pelo critério de proporcionalidade 0 ppm de A e 0 ppm de B.

| Operação (k) | $\mathbf{f}_{k}\left(\mathbf{t/h}\right)$ | Contaminante (i) | Cik,max (ppm) | C _{fk,max} (ppm) | $\Delta m_k (kg/h)$ |
|--------------|---|------------------|---------------|---------------------------|---------------------|
| 1 | 40 | А | 0 | 100 | 4 |
| 1 | 40 | В | 25 | 75 | 2 |
| 2 | 25 | А | 80 | 240 | 5.6 |
| 2 | 55 | В | 30 | 90 | 2.1 |

Tabela 16: Dados do exemplo (WANG; SMITH, 1994b).

Para casos de múltiplos contaminantes, são necessárias algumas etapas específicas, conforme Figura 21 (GOMES et al., 2013):



Figura 21: Esquema ilustrativo que representa a elaboração do DFA para casos de múltiplos contaminantes.

1. Escolha do contaminante e da operação de referência

O contaminante de referência é definido como aquele que apresente a menor concentração máxima de entrada no maior número de operações. E de acordo com a regra, em uma solução ótima, a concentração de saída do contaminante de referência na operação de referência é menor que a concentração de saída da operação que não é a de referência. E caso haja mais de um contaminante, qualquer um dos dois pode ser escolhido (SAVELSKI; BAGAJEWICKZ, 2003).

A operação de referência é definida como a operação que necessita da água mais limpa possível a ser utilizada no processo. Assim, o contaminante de referência em sua concentração de entrada terá valor igual ao da fonte externa de água mais limpa. Caso haja mais de uma operação de referência é necessário calcular o fator de restrição, tendo uma relação da quantidade de água economizada em tal operação. A Equação 12 calcula o fator de restrição.

$$Fator R_{ik} = \frac{C_{s,ref,i}}{C_{e,k,i}}$$
(12)

onde C_{s,ref,i} representa a concentração de saída do contaminante de referência i e C_{e,k,i} representa a concentração de entrada do contaminante i, na operação k.

2. Ajustes da concentração de entrada na operação de referência

Todos os contaminantes devem ter suas concentrações de entrada ajustadas para os valores da fonte externa. Logo, as concentrações de saída também devem ser ajustadas. As razões das diferenças de concentração (kj,ref,k) são baseadas na transferência de massa na operação de referência (k=1) e os valores adotados para a saída na operação k=1 são os utilizados na próxima etapa. O contaminante B possui concentração de entrada na operação de referência diferente de 0 ppm, porém, assume-se este valor e ajusta-se à concentração de saída. Para o contaminante A (contaminante de referência), a razão é baseada na equação 13.

$$K_{B,A,1} = \frac{\Delta C_{B,1}}{\Delta C_{A,1}} = \frac{75 - 25}{100 - 0} = 0,5 \tag{13}$$

Admitindo-se a concentração de entrada do contaminante B em 0 ppm, a concentração de saída é recalculada (50 ppm) e os resultados podem ser observados na Tabela 17.

| abela 17: Ajuste da concentração de B na operação 1. Fonte: NA | | | | | | | | |
|--|--------------|-----|------|--------|------|--|--|--|
| | Contaminante | C | once | entraç | ão | | | |
| | А | 0 | 80 | 100 | 240 | | | |
| | В | [0] | | | [50] | | | |

Та 5.

3. Identificação da necessidade de ajustes baseada nas demais operações

Esta etapa tem como objetivo garantir que o efluente da operação de referência tenha suas possibilidades de reúso mantidas na construção do DFA elaborado com base no contaminante de referência, a partir da análise do comportamento dos demais contaminantes em todas as operações, exceto a de referência. Os demais contaminantes podem apresentar dois possíveis comportamentos:

> (i) o contaminante j possui uma concentração de saída na operação de referência menor que todas as suas concentrações de entrada nas demais operações;

 (ii) existe uma ou mais operações onde a concentração de entrada do contaminante j não satisfaça a condição anterior.

Em (i), não há necessidade de ajuste de concentração baseado no contaminante j. Porém, em (ii), é necessário um ajuste baseado na concentração do contaminante j, para cada operação k onde o comportamento (i) não ocorre.

Ao se considerar, os dados das Tabelas 17 e 18 é possível avaliar que a concentração de entrada do contaminante B na operação 2 não se adequa ao comportamento (i) e, portanto, deve ser realizado o ajuste das concentrações do contaminante de referência baseado nas concentrações de B na operação 2.

4. Ajuste de concentrações do contaminante de referência para oportunidades de reúso

Esta etapa tem como objetivo manter a compatibilidade das concentrações e então permitir a investigação de possibilidades de reúso para a corrente, saindo da operação de referência.

Na operação k, onde previamente foi identificada uma necessidade de ajuste baseado no contaminante j, o procedimento pode ser dividido em dois passos:

- I. determinação da concentração correspondente do contaminante de referência à concentração de entrada de j na operação k, baseada na razão de transferência na operação de referência (Kj,ref,1);
- II. determinação da concentração correspondente do contaminante de referência à concentração de saída de j na operação k, agora baseada na razão da transferência de massa na operação k (Kj,ref,k).

Portanto, para o caso em questão, a concentração de A na corrente da operação 1 correspondente à concentração de entrada de B na operação 2 (CB,i|2 = 30 ppm B) é computada, usando a razão K_{B,A,1} da Equação 13 e as concentrações de entrada na operação 1. O valor obtido é, então, de 60 ppm de A.

Diante da concentração de A ajustada, correspondente à concentração de entrada de B na operação 2, o respectivo valor de saída é calculado, conforme a Equação 14. A vazão da transferência de massa usada é a da operação 2.

$$K_{B,A,2} = \frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{A,2}} = \frac{90-30}{240-80} = 0,375$$
(14)

Assim, mediante os valores de entrada de 60 ppm de A e 30 ppm de B, e utilizando o valor de saída de 90 ppm de B e $K_{B,A,2}$, o valor obtido para a concentração de A correspondente é 220 ppm. A Tabela 18 apresenta todos os resultados de forma mais completa, onde entre colchetes está representado o resultado da concentração ajustada de A correspondente à concentração de entrada de B na operação 2 e entre parênteses está representada a concentração de A correspondente à concentração de saída de B na operação 2.

| iD | bela 18: Matriz com concentrações ajustadas. Fonte: NAICE, 201 | | | | | | |
|----|--|--------------|------|----|-----|-------|-----|
| | Contaminante | Concentração | | | | | |
| | А | 0 | [60] | 80 | 100 | (220) | 240 |
| | B (Operação 1) | 0 | | | 50 | | |
| | B (Operação 2) | | 30 | | | 90 | |

Tabela 18: Matriz com concentrações ajustadas. Fonte: NAICE, 2015.

5. Geração do Diagrama de Fontes de Água baseado no ajuste das concentrações do contaminante de referência

Nesta etapa é construído o DFA baseado nas concentrações ajustadas do contaminante de referência (Tabela 19).

| Operação (k) | $\mathbf{f}_{k}\left(\mathbf{t/h}\right)$ | Contaminante (i) | C _{ik,max} (ppm) | C _{fk,max} (ppm) | $\Delta m_k (kg/h)$ |
|--------------|---|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| 1 | 40 | А | 0 | 100 | 4 |
| 2 | 35 | А | 60 | 220 | 5,6 |

Tabela 19: Novos dados baseados nos ajustes do contaminante de referência. Fonte: NAICE, 2015.

A Figura 22 representa o DFA gerado a partir dos dados da Tabela 19.



Figura 22: Diagrama para o exemplo de caso com múltiplos contaminantes. Fonte: Adaptado de Naice, 2015.

6. Construção do fluxograma representativo e inspeção das outras concentrações de contaminantes

A partir da elaboração do diagrama é possível sintetizar a rede de transferência de massa correspondente.

A rede obtida (Figura 23) não exibe qualquer violação e, portanto, é o resultado final obtido pelo algoritmo estendido de DFA proposto para múltiplos contaminantes. O consumo mínimo de 54 t/h de água limpa calculado pelo DFA é igual ao valor obtido por Wang e Smith (1994b) com o procedimento gráfico.



Figura 23: Rede de transferência de massa correspondente à Figura 22. Fonte: Adaptado de Naice, 2015.

Caso alguma violação dos limites seja observada, ou seja, uma concentração apresente valor maior que seu correspondente limite especificado nos dados originais da operação, a rede de água obtida precisará passar por ajustes adicionais. E caso não ocorra nenhuma violação, significa que a rede de água encontrada é o resultado final do algoritmo.

7. Evolução da rede para remover violações

Quando houver violação na rede de transferência de massa, algumas práticas para eliminar as violações podem ser aplicadas:

(i) aumentar o consumo de água externa;

(ii) redirecionar as saídas de algum divisor de correntes anterior à operação onde a violação foi verificada. Desta forma, é possível remover as violações sem aumentar o consumo de água externa, caso a operação onde existe a violação não seja alimentada por água primária.

Os processos de remoção de violações e posterior elaboração dos balanços hídricos são realizados até que não seja verificada mais nenhuma violação.

Neste trabalho, o DFA foi aplicado para um caso com múltiplos contaminantes como ferramenta de suporte para o levantamento de oportunidades de integração de correntes e, considerou a redução do consumo de água e da geração de efluentes.

O DFA é um método capaz de trabalhar com um ou múltiplos contaminantes, sob longos períodos de monitoramento. Porém, é fundamental que diante de tantos dados seja realizada uma triagem adequada, para que o conjunto de informações selecionadas represente de forma fidedigna o cotidiano das indústrias estudadas.

Para isso, nesta etapa é proposto um procedimento, dividido em etapas (Figura 24), capaz de quantificar as variações entre os possíveis conjuntos de dados, obtidos por meio de monitoramento contínuo (fevereiro de 2015 a fevereiro de 2016) da usina termoelétrica Pecém e determinar os dados a serem utilizados. O procedimento foi aplicado para o conjunto de dados representados pelo ciclo de concentração 6 (ciclo de concentração mínimo analisado no mesmo período de monitoramento, anteriormente citado).



* Sem regeneração (tratamento)
** Com regeneração pela Unidade de tratamento (UT)
Figura 24: Etapas do procedimento para análise de sensibilidade do método DFA.

4.3.3 Geração de cenários com concentrações mínimas de contaminantes para cada FE (sem regeneração)

Nesta etapa é gerado um cenário para cada FE (que apresenta cinco contaminantes). Cada FE é representada pelo seu contaminante de menor concentração, porém seus demais contaminantes continuam representados por seus valores médios de concentração. Ao final é destacada a redução no consumo de água bruta.

4.3.4 Geração de cenário com concentrações mínimas de contaminantes para todas as FE (sem regeneração)

Esta etapa consiste em gerar um único cenário, no qual todas as FE têm seus contaminantes representados por meio de suas concentrações mínimas e o resultado alcançado é apresentado na forma de diminuição no consumo de água bruta.

4.3.5 Geração de cenário com concentrações médias de contaminantes para todas as FE (sem regeneração)

No intuito de avaliar todos os conjuntos de dados possíveis, optou-se por gerar um cenário em que todas as FE apresentem as concentrações médias de seus contaminantes e, novamente, o resultado foi avaliado quanto à redução na captação de água bruta.

4.3.6 Geração de cenário com concentrações médias de contaminantes para todas as FE (com regeneração)

A fim de testar o máximo de possibilidades possível, é gerado, nesta etapa, um cenário com concentrações médias de contaminantes para todas as FE com a Unidade de tratamento (FE2) atuando como regenerador e foi analisada sua redução no consumo de água bruta.

4.3.7 Análise de todos os cenários gerados

Ao final da elaboração de todos os cenários propostos é realizada uma análise comparativa, com o objetivo de avaliar as variações nos resultados encontrados e verificar se é ou não possível utilizar uma média aritmética para determinar as concentrações das FE para casos com múltiplos contaminantes.

4.4 Verificação experimental do método DFA

A verificação experimental do método DFA baseia-se na reprodução, em laboratório, do alinhamento das correntes associado aos valores de vazão propostos pelo DFA. Na Figura 25 é possível observar a sequência que compõe esta etapa.



Figura 25: Esquema da verificação experimental do método DFA.

4.4.1 Aplicação do DFA para máximo reúso

Para verificar o método é necessário que, inicialmente, seja preparado um balanço hídrico para ciclo de concentração 19 sem regeneração. O balanço hídrico foi elaborado com base nas Tabelas 12 e 13, presentes nos itens 4.1.3 e 4.1.4, respectivamente e, as concentrações dos contaminantes da amostra Bacia do efluente final, são consideradas parâmetros de referência para a validação do método. Logo em seguida são gerados os cenários.

4.4.2 Representação dos cenários em escala de bancada

Após a identificação dos valores simulados e das correntes envolvidas, por meio da elaboração do balanço hídrico, todas as correntes coletadas, conforme descrito no item 4.1.1, são combinadas em laboratório, respeitando-se as devidas proporções de contribuição de cada corrente, a fim de compor o efluente final.

4.4.3 Verificação do método

Para realizar a verificação do método é necessário caracterizar o efluente final preparado no item 4.4.2.

As amostras das correntes hídricas foram coletadas na usina e identificadas para análises físico-químicas de caracterização em laboratório. Os parâmetros analisados para a caracterização das amostras estão listados na Tabela 20. As amostras foram analisadas de acordo com as metodologias de *American Public Health Association* - APHA (2017).

| Parâmetros | Metodologias |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Alcalinidade | 2320 B |
| Cloro residual livre | 4500-Cl ⁻ G |
| Cálcio | $3500 - Ca^{2+}$ |
| Cloreto | $3500 - C1^{-1}$ |
| Carbono Orgânico Dissolvido (COD) | 5310 A |
| Condutividade | 2510 B |
| Cor | 2120 B |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) | 5220 B |
| Magnésio | $3500 - Mg^{2+}$ |
| pH | 4500-H ⁺ B |
| Potássio | 3500 - K ⁺ |
| Sílica reativa | 4500-SiO ₂ D |
| Sódio | $3500 - Na^+$ |
| Sólidos | 2540 |
| Sulfato | $3500 - SO_4^{2-}$ |
| Turbidez | 2130 B |
| | |

Tabela 20: Metodologias de análise. Fonte: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017.

A análise de Alcalinidade foi realizada por meio do método titulométrico previsto pela *American Public Health Association* – APHA (2017), enquanto os parâmetros pH e condutividade foram determinados através de método potenciométrico. Já os parâmetros cloro residual livre, cor, sílica reativa e DQO foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro modelo HACH DR 2800. A turbidez foi avaliada com o auxílio de um turbidímetro. O parâmetro sólidos foi determinado por meio de análise gravimétrica, de acordo com a metodologia da *American Public Health Association* - APHA (2017).

As análises dos íons cálcio, cloreto, magnésio, potássio, sódio e sulfato foram determinados por meio de análises de cromatografia líquida, utilizando o aparelho 930 Compact IC Flex 1, marca Metrohm.

A dureza total foi determinada através da Equação 7:

Dureza mg de CaCO₃.
$$L^{-1} = 2,497 * Ca^{2+} [mg.L^{-1}] + 4,118 * Mg^{2+} [mg.L^{-1}]$$
 (7)

A determinação de COD foi realizada utilizando-se um analisador de carbono modelo Vario TOC Cube da marca Elementar®.

A validação dos resultados foi realizada por meio da comparação dos resultados obtidos após a mistura das correntes em laboratório com os resultados revelados por meio da simulação. Neste caso, foram analisados apenas os contaminantes selecionados (Tabela 10).

4.5 Verificação da proposta de tratamento

Para verificar as rotas de tratamento foi proposta inicialmente uma sistematização do tratamento e em seguida foram testadas em laboratório as técnicas, com vistas a adequação para o reúso.

4.5.1 Sistematização do tratamento

Com o objetivo de auxiliar na tomada de decisão foi elaborado um fluxograma para organizar as etapas da metodologia que regem a proposta de tratamento (Figura 26).



Figura 26: Esquema da sistematização do tratamento.

As propostas de tratamento elaboradas no item 4.2 são testadas em laboratório, a fim de ter suas eficiências comprovadas. A Figura 27 representa de forma geral toda as etapas e técnicas empregadas na validação da proposta de tratamento.



Figura 27: Etapas e técnicas empregadas na validação da proposta de tratamento.

4.5.2 Preparação da amostra

Esta etapa considera o ciclo de concentração médio de 13,11 e consiste na preparação de uma amostra, tendo como base os valores propostos pelo cenário que indicou a rota de tratamento. No entanto, a coleta foi realizada para ciclo de concentração 19, por isso, optou-se por selecionar a amostra coletada mais próxima do valor desejado e adicionar reagentes químicos à amostra, quando necessário ajustar a concentração de algum contaminante.

4.5.3 Pré-tratamento por Ultrafiltração (UF)

Em relação às propostas de tratamento por membranas, um parâmetro importante a ser analisado é o Índice de Densidade de Sedimentos (IDS). Trata-se de um dos ensaios mais utilizados para avaliar o potencial de incrustação de uma amostra, uma vez que tais incrustações podem reduzir a eficiência de processos de filtração por membranas, por exemplo. O cálculo consiste em uma medida empírica estabelecida pela norma ASTM D4189-07. A amostra é filtrada a uma pressão de 30 psi em um sistema de microfiltração, equipado com filtros de 0,45 µm de porosidade e diâmetro de 47 mm. A Figura 28 representa de forma esquemática a análise de índice de sedimentos.


Figura 28: Representação esquemática da análise de IDS. Fonte: Adaptado de Baker, 2012.

O cálculo de IDS é realizado em três intervalos de tempo: o primeiro intervalo (ti) é o tempo requerido para a coleta de 500 mL de permeado. O segundo intervalo de tempo (tt) varia de acordo com o teste de IDS desejado; existem padronizados três tempos: o de 5, 10 e 15 minutos; este é o intervalo de tempo entre o término da coleta dos primeiros 500 mL de permeado e o início da coleta da segunda amostra de 500 mL de permeado. E o terceiro intervalo (tf) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 500 mL de permeado. O tempo padrão mais utilizado para o tt é 15 minutos. O IDS é determinado pela Equação 15 (FARAHANI, 2016).

$$IDS = \frac{100*\left(1 - \frac{ti}{tf}\right)}{tt}$$
(15)

onde:

IDS = Indice de Densidade de Sedimentos;

tt = tempo entre as duas coletas de 500 mL (5, 10 ou 15 minutos);

ti = tempo inicial necessário para recolher a amostra de 500 mL;

tf = Tempo necessário para coletar a amostra de 500 mL após o tempo tt (normalmente depois de 15 minutos).

A classificação da amostra analisada segue o padrão demonstrado na Tabela 21.

| Faixa de | Condição |
|----------|---|
| IDS | |
| <1 | As membranas não sofrem qualquer risco de incrustação, podendo ser utilizadas |
| | por anos. |
| 1-3 | As membranas necessitam de etapas de limpeza, embora possam ser utilizadas |
| | por muitos meses. |
| 3 – 5 | O elevado teor de partículas favorece a incrustação, fato que justifica a limpeza |
| | frequente das membranas. |
| >5 | No intuito de minimizar os danos à membrana deve-se implementar um sistema |
| | de pré-tratamento da amostra. |

Tabela 21: Classificação da amostra pelo parâmetro IDS₁₅. Fonte: Adaptado de Baker, 2012.

A amostra preparada no item 4.5.2 foi submetida ao pré-tratamento por UF em membranas UP005 (Microdyn Nadir), com vazão de alimentação constante e pressões de 0,5 a 3,0 bar, aumentando em 0,5 bar a cada ensaio, até atingir fluxo constante. Para estes ensaios foi considerada uma taxa de recuperação de 90%. O equipamento utilizado neste ensaio pode ser observado na Figura 29.



Figura 29: Equipamento de ultrafiltração.

4.5.4 Ensaios de Osmose inversa (OI) e Nanofiltração (NF)

Após a determinação da melhor condição de operação em sistemas de UF, ensaios de OI (BW30-4040 Dow Filmtec) e NF (NF090 Dow Filmtec) foram conduzidos com alimentação

constante, sob as pressões de 10, 15 e 20 bar em ambos os casos, havendo troca da pressão de operação sempre que se atingia fluxo constante. Para estes ensaios foi considerada uma taxa de recuperação de 75%. O equipamento utilizado neste ensaio pode ser observado na Figura 30.



Figura 30: Equipamento utilizado para os testes de nanofiltração e osmose inversa.

4.6 Análise de custos

A usina termoelétrica fez um levantamento de custos junto a um fornecedor de referência na região onde se situa a usina, que realiza a instalação de plantas de tratamento por membranas. O orçamento foi baseado nos seguintes dados: 400 t/h de vazão média de alimentação, 800 mg/L de cloreto, 2000 mg/L de SDT, 2 NTU de turbidez e taxa de recuperação de 75%, obtidos através do monitoramento de dados dos ajustes realizados pelo DFA.

A estimativa considerou o pré-tratamento por ultrafiltração do efluente final da usina e posteriormente o tratamento por nanofiltração ou osmose inversa. Foram analisados valores de membranas e equipamentos (*Capital Expenditure* - CAPEX) e custos com mão-de-obra, limpezas do sistema de filtração, manutenção das unidades e troca dos módulos de membrana (*Operational Expenditure* - OPEX). Os custos com energia não foram considerados, uma vez que a usina produz sua própria energia elétrica, atuando de forma autossustentável.

A prestação do serviço foi cotada como locação por um período de 5 anos, com três trocas de membranas por ano, recomendadas pela empresa consultada, em razão da qualidade da água de alimentação.

Para a estimativa foi considerado a cotação do dólar para Real de R\$ 4,63 (08/03/2020).

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização das amostras

Foram coletadas amostras em agosto e novembro de 2015 e fevereiro de 2017. As amostras foram caraterizadas de acordo com o item 4.1 no Laboratório de Tratamento e Reúso de Efluentes (LABTARE), situado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e os resultados podem ser observados nas Tabelas 22, 23 e 24.

| | Amostras 08/2015 | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| PARÂMETROS | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | Ponto B |
| Alcalinidade (mg/L) | 260 <u>+</u> 3 | 296 <u>+</u> 3 | 92 <u>+</u> 4 | 76 <u>+</u> 2 | 124 <u>+</u> 2 | 104 <u>+</u> 3 | 216 <u>+</u> 6 |
| Cálcio (mg/L) | 162,5 <u>+</u> 4,9 | 161,5 <u>+</u> 7,1 | 188,0 <u>+</u> 5,2 | 18,0 <u>+</u> 0,3 | 38,5 <u>+</u> 1,7 | 79,0 <u>+</u> 2,5 | 18,5 <u>+</u> 0,6 |
| Cloreto (mg/L) | 878,0 <u>+</u> 7,3 | 779,5 <u>+</u> 16,0 | 1305,5 <u>+</u> 21,2 | 70,0 <u>+</u> 14,2 | 146,0 <u>+</u> 5,7 | 473,5 <u>+</u> 18,1 | 555,0 <u>+</u> 23,5 |
| Cloro Residual Livre (mg/L) | 0,012 <u>+</u> 0,001 | $0,007 \pm 0,001$ | 0,260 <u>+</u> 0,001 | 0 | 0,004 <u>+</u> 0 | 0,126 <u>+</u> 0,002 | $0,005 \pm 0$ |
| Condutividade (mS/cm) | 4,81 <u>+</u> 0,01 | 3,99 <u>+</u> 0,02 | 5,92 <u>+</u> 0 | 0,47 <u>+</u> 0,01 | 0,86 <u>+</u> 0,01 | 1,67 <u>+</u> 0,02 | 2,78 <u>+</u> 0,01 |
| Cor aparente (UC) | 57 <u>+</u> 1 | 54 <u>+</u> 1 | 139 <u>+</u> 1 | 1 <u>+</u> 1 | 13 <u>+</u> 1 | 79 <u>+</u> 1 | 43 <u>+</u> 1 |
| Cor real (UC) | 51 <u>+</u> 1 | 46 <u>+</u> 1 | 32 <u>+</u> 1 | 1 <u>+</u> 1 | 3 <u>+</u> 1 | 1 <u>+</u> 1 | 26 <u>+</u> 1 |
| COD (mg/L) | 80,9 <u>+</u> 2,2 | 68,3 <u>+</u> 1,8 | 89,8 <u>+</u> 3,7 | 9,5 <u>+</u> 0,1 | 14,8 <u>+</u> 0,6 | 39,9 <u>+</u> 1,6 | 50,2 <u>+</u> 1,9 |
| DQO solúvel (mg/L) | 65 <u>+</u> 1 | 73 <u>+</u> 1 | 67 <u>+</u> 1 | 14 <u>+</u> 0 | 18 <u>+</u> 0 | 56 <u>+</u> 1 | 69 <u>+</u> 0 |
| DQO total (mg/L) | 80 <u>+</u> 2 | 81 <u>+</u> 0 | 72 <u>+</u> 1 | 20 <u>+</u> 0 | 24 <u>+</u> 1 | 83 <u>+</u> 0 | 77 <u>+</u> 1 |
| Dureza (mg/L) | 916 <u>+</u> 4 | 684 <u>+</u> 4 | 186 <u>+</u> 2 | 92 <u>+</u> 1 | 152 <u>+</u> 1 | 252 <u>+</u> 3 | 460 <u>+</u> 7 |
| Magnésio (mg/L) | 123,9 <u>+</u> 5,3 | 68,2 <u>+</u> 2,1 | 68,8 <u>+</u> 1,8 | 11,4 <u>+</u> 0,4 | 13,6 <u>+</u> 0,2 | 13,3 <u>+</u> 0,6 | 100,5 <u>+</u> 3,8 |
| рН | 8,5 <u>+</u> 0,1 | 8,6 <u>+</u> 0,1 | $7,1 \pm 0,1$ | 8,11 <u>+</u> 0,1 | 7,81 <u>+</u> 0,1 | $8,7 \pm 0,1$ | 8,51 <u>+</u> 0,1 |
| Potássio (mg/L) | 85,5 <u>+</u> 3,3 | 79,5 <u>+</u> 2,4 | 113,5 <u>+</u> 5,8 | 13,0 <u>+</u> 0,5 | 13,0 ± 0,8 | 46,0 ± 1,2 | 62,0 <u>+</u> 2,5 |
| Sílica reativa (mg/L) | 9,21 <u>+</u> 0,4 | 7,83 <u>+</u> 0,5 | 16,90 <u>+</u> 0,2 | 0,51 <u>+</u> 0 | $1,90 \pm 0,1$ | 3,52 <u>+</u> 0,1 | 21,80 <u>+</u> 1 |
| Sódio (mg/L) | 553,5 <u>+</u> 7,1 | 514,0 <u>+</u> 8,6 | 835,5 <u>+</u> 12,3 | 36,5 <u>+</u> 2,2 | 82,5 <u>+</u> 3,1 | 301,0 <u>+</u> 9,3 | 351,5 <u>+</u> 6,9 |
| ST (mg/L) | 3240 <u>+</u> 78 | 2949 <u>+</u> 202 | 4374 <u>+</u> 32 | 536 <u>+</u> 16 | 649 <u>+</u> 85 | 1171 <u>+</u> 51 | 1964 <u>+</u> 76 |
| SST (mg/L) | 23 <u>+</u> 2 | 17 <u>+</u> 1 | 200 <u>+</u> 12 | 19 <u>+</u> 2 | 141 <u>+</u> 11 | 261 <u>+</u> 57 | 29 <u>+</u> 3 |
| SDT (mg/L) | 3217 <u>+</u> 18 | 2932 <u>+</u> 27 | 4174 <u>+</u> 29 | 517 <u>+</u> 11 | 508 <u>+</u> 7 | 910 <u>+</u> 35 | 1935 <u>+</u> 21 |
| Sulfato (mg/L) | 673,5 <u>+</u> 28,2 | 483,5 <u>+</u> 17,5 | 1077,5 <u>+</u> 39,4 | 0 | 73 <u>+</u> 1,8 | 238,5 <u>+</u> 11,4 | 362,5 <u>+</u> 15,3 |
| Turbidez (NTU) | $1,10 \pm 0,1$ | 0,75 <u>+</u> 0,02 | 12,55 <u>+</u> 0,12 | $1,42 \pm 0,165$ | 1,35 <u>+</u> 0,10 | 7,28 <u>+</u> 0,06 | 2,32 ± 0,1 |

Tabela 22: Caracterização das amostras de agosto de 2015.

| | Amostras 11/2015 | | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| PARÂMETROS | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | Ponto B |
| Alcalinidade (mg/L) | 490 <u>+</u> 5 | 115 <u>+</u> 5 | 92,5 <u>+</u> 3,54 | 15 <u>+</u> 0 | 118,3 <u>+</u> 11,55 | 200,0 <u>+</u> 0 | 210,7 <u>+</u> 1,15 |
| Cálcio (mg/L) | 93,5 <u>+</u> 1,1 | 110,5 <u>+</u> 3,5 | 138,0 <u>+</u> 6,2 | 38,0 <u>+</u> 1,2 | 165,0 <u>+</u> 5,8 | 114,0 <u>+</u> 3,3 | 72,5 <u>+</u> 2,4 |
| Cloreto (mg/L) | 707,6 <u>+</u> 19,5 | 559,8 <u>+</u> 11,2 | 757,4 <u>+</u> 30,6 | 75,6 <u>+</u> 4,1 | 335,1 <u>+</u> 9,3 | 515,8 <u>+</u> 23,3 | 497,5 <u>+</u> 15,7 |
| Cloro Residual Livre (mg/L) | 0,056 <u>+</u> 0,032 | 0,411 <u>+</u> 0,027 | 0,491 <u>+</u> 0,044 | 0,191 <u>+</u> 0,009 | 0,474 <u>+</u> 0,112 | 0,747 <u>+</u> 0,016 | 0,155 <u>+</u> 0,020 |
| Condutividade (mS/cm) | 2,64 <u>+</u> 0,02 | 2,67 <u>+</u> 0,01 | 3,35 <u>+</u> 0,01 | 0,32 <u>+</u> 0 | 2,06 <u>+</u> 0,01 | 2,55 <u>+</u> 0,01 | 2,41 <u>+</u> 0,01 |
| Cor aparente (UC) | 64 <u>+</u> 6 | 44 <u>+</u> 4 | 47 <u>+</u> 3 | 40 <u>+</u> 5 | 37 <u>+</u> 3 | 262 <u>+</u> 9 | 48 <u>+</u> 9 |
| Cor real (UC) | 53 <u>+</u> 6 | 39 <u>+</u> 3 | 44 <u>+</u> 4 | 1 <u>+</u> 0 | 15 <u>+</u> 2 | 29 <u>+</u> 3 | 39 <u>+</u> 1 |
| COD (mg/L) | 70,4 <u>+</u> 5,3 | 57,6 <u>+</u> 1,3 | 74,6 <u>+</u> 2,6 | 8,4 <u>+</u> 3,2 | 19 <u>+</u> 0,4 | 46,6 <u>+</u> 1,2 | 50,6 <u>+</u> 2,0 |
| DQO solúvel (mg/L) | 67 <u>+</u> 5 | 73 <u>+</u> 4 | 64 <u>+</u> 3 | 14 <u>+</u> 2 | 30 <u>+</u> 3 | 75 <u>+</u> 5 | 43 <u>+</u> 5 |
| DQO total (mg/L) | 79 <u>+</u> 0 | 77 <u>+</u> 4 | 77 <u>+</u> 1 | 23 <u>+</u> 3 | 42 <u>+</u> 8 | 272 <u>+</u> 10 | 74 <u>+</u> 1 |
| Dureza (mg/L) | 570 <u>+</u> 10 | 827 <u>+</u> 37 | 893 <u>+</u> 21 | 140 <u>+</u> 10 | 510 <u>+</u> 17 | 657 <u>+</u> 6 | 571 <u>+</u> 6 |
| Magnésio (mg/L) | 81,7 <u>+</u> 2,1 | 133,8 <u>+</u> 6,4 | 133,2 <u>+</u> 4,2 | 11,2 <u>+</u> 0,8 | 23,8 <u>+</u> 1,1 | 90,4 <u>+</u> 5,4 | 94,7 <u>+</u> 3,6 |
| pH | 8,5 <u>+</u> 0,1 | 6,9 <u>+</u> 0,1 | 6,6 <u>+</u> 0,1 | 6,3 <u>+</u> 0,05 | 7,1 <u>+</u> 0,1 | 7,9 <u>+</u> 0,05 | 8,2 <u>+</u> 0,05 |
| Potássio (mg/L) | 103,5 <u>+</u> 2,7 | 76,5 <u>+</u> 1,5 | 178,0 <u>+</u> 7,3 | 22 <u>+</u> 0,9 | 121,5 <u>+</u> 4,1 | 73 <u>+</u> 4 | 63,5 <u>+</u> 2,2 |
| Sílica reativa (mg/L) | 4,12 <u>+</u> 0,06 | 6,77 <u>+</u> 0,08 | 6,80 <u>+</u> 0,24 | 2,47 <u>+</u> 0,02 | 3,35 <u>+</u> 0,03 | 4,29 <u>+</u> 0,02 | 4,52 <u>+</u> 0,03 |
| Sódio (mg/L) | 539,5 | 410,0 | 554,5 | 57,5 | 356,5 | 404,0 | 391,0 |
| ST (mg/L) | 2184 <u>+</u> 206 | 2820 <u>+</u> 126 | 3173 <u>+</u> 32 | 646 <u>+</u> 42 | 2530 <u>+</u> 56 | 2668 <u>+</u> 82 | 2468 <u>+</u> 70 |
| SST (mg/L) | 183 <u>+</u> 0 | 151 <u>+</u> 14 | 118 <u>+</u> 2 | 118 <u>+</u> 6 | 171 <u>+</u> 15 | 96 <u>+</u> 9 | 67 <u>+</u> 5 |
| SDT (mg/L) | 2001 <u>+</u> 37 | 2668 <u>+</u> 54 | 3055 <u>+</u> 42 | 528 <u>+</u> 13 | 2358 <u>+</u> 19 | 2571 <u>+</u> 26 | 2401 <u>+</u> 31 |
| Sulfato (mg/L) | 97,9 <u>+</u> 4,1 | 538 <u>+</u> 1,8 | 607,4 <u>+</u> 12,5 | 58,3 <u>+</u> 1,4 | 392,9 <u>+</u> 27,6 | 366,2 <u>+</u> 11,5 | 271 <u>+</u> 10,4 |
| Turbidez (NTU) | 1,78 <u>+</u> 0,07 | 1,15 <u>+</u> 0,04 | 1,21 <u>+</u> 0,12 | 1,41 <u>+</u> 0,34 | 1,42 <u>+</u> 0,07 | 26,97 <u>+</u> 0,85 | 0,96 <u>+</u> 0,06 |

Tabela 23: Caracterização das amostras de novembro de 2015.

| | Amostras 02/2017 | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|--|
| PARÂMETROS | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | Ponto B | |
| Alcalinidade (mg/L) | 111 <u>+</u> 4 | 132 <u>+</u> 2 | 123 <u>+</u> 2 | 30 <u>+</u> 1 | 45 <u>+</u> 1 | 79 <u>+</u> 2 | 103 <u>+</u> 1 | |
| Cálcio (mg/L) | 230,93 <u>+</u> 8 | 120,79 <u>+</u> 4,6 | 124,02 <u>+</u> 2,3 | 3,12 <u>+</u> 0,07 | 28,84 <u>+</u> 0,9 | 32,69 <u>+</u> 1,3 | 39,97 <u>+</u> 0,6 | |
| Cloreto (mg/L) | 2334 <u>+</u> 0 | 2344,26 <u>+</u> 17 | 1827,31 <u>+</u> 7 | 74,1 <u>+</u> 1,2 | 38,39 <u>+</u> 2,1 | 409,63 <u>+</u> 5,7 | 708,37 <u>+</u> 3,58 | |
| Cloro Residual Livre (mg/L) | 1,8 <u>+</u> 0,01 | 0,1 <u>+</u> 0 | $0, 1 \pm 0$ | $0,1 \pm 0$ | 0,1 <u>+</u> 0 | 0,1 <u>+</u> 0 | 0,4 <u>+</u> 0 | |
| Condutividade (mS/cm) | 11,27 <u>+</u> 0.03 | 9,19 <u>+</u> 0.02 | 8,55 <u>+</u> 0.04 | 0,32 <u>+</u> 0 | 0,38 <u>+</u> 0 | 2,07 <u>+</u> 0,01 | 3,22 <u>+</u> 0,02 | |
| Cor aparente (UC) | 95 <u>+</u> 7 | 79 <u>+</u> 2 | 101 <u>+</u> 6 | 35 <u>+</u> 2 | 95 <u>+</u> 5 | 31 <u>+</u> 1 | 198 <u>+</u> 4 | |
| Cor real (UC) | 80 <u>+</u> 1 | 56 <u>+</u> 2 | 52 <u>+</u> 2 | 25 <u>+</u> 1 | 20 <u>+</u> 1 | 16 <u>+</u> 1 | 21 <u>+</u> 1 | |
| COD (mg/L) | 256,0 <u>+</u> 0,2 | 192,7 <u>+</u> 0,2 | 185 <u>+</u> 0,1 | 8,5 <u>+</u> 0,2 | 6,6 <u>+</u> 0,2 | 29,2 <u>+</u> 0,1 | 43,8 <u>+</u> 0,2 | |
| DQO solúvel (mg/L) | 524 <u>+</u> 10 | 427 <u>+</u> 11 | 384 <u>+</u> 18 | 18 <u>+</u> 0,9 | 38 <u>+</u> 1,5 | 67 <u>+</u> 2,4 | 143 <u>+</u> 4 | |
| DQO total (mg/L) | 594 <u>+</u> 15 | 483 <u>+</u> 9 | 465 <u>+</u> 12 | 25 <u>+</u> 1,6 | 46 <u>+</u> 1,3 | 103 <u>+</u> 2,5 | 168 <u>+</u> 2,2 | |
| Dureza (mg/L) | 2493,28 <u>+</u> 58 | 1783,39 <u>+</u> 20,54 | 1683,03 <u>+</u> 49,27 | 44,04 <u>+</u> 3,52 | 93,98 <u>+</u> 6,42 | 327,59 <u>+</u> 3,44 | 456,30 <u>+</u> 9,81 | |
| Magnésio | 465,43 <u>+</u> 22,1 | 355,92 <u>+</u> 10,3 | 288,50 <u>+</u> 15,2 | 8,44 <u>+</u> 0,3 | 5,33 <u>+</u> 0,2 | 59,73 <u>+</u> 1,7 | 80,67 <u>+</u> 4,81 | |
| рН | 6,68 <u>+</u> 0,08 | 7,11 <u>+ 0,26</u> | 6,80 <u>+ 0</u> ,08 | 6,64 <u>+</u> 0,04 | 6,41 <u>+</u> 0,13 | 6,75 <u>+</u> 0,18 | 7,15 <u>+</u> 0,19 | |
| Potássio (mg/L) | 394,72 <u>+</u> 22,3 | 313,55 <u>+</u> 10,9 | 259,43 <u>+</u> 5,7 | 6,5 <u>+</u> 0,2 | 8,34 <u>+</u> 0,1 | 56,04 <u>+</u> 1,9 | 76,78 <u>+</u> 1,7 | |
| Sílica reativa (mg/L) | 29,1 <u>+</u> 0,9 | 22,6 <u>+</u> 0,9 | 90,8 <u>+</u> 0,8 | 1,2 <u>+</u> 0 | 3,6 <u>+</u> 0,1 | 4,8 <u>+</u> 0 | 6,5 <u>+</u> 0,2 | |
| Sódio (mg/L) | 1767,5 <u>+</u> 37,1 | 1515,8 <u>+</u> 40,6 | 1444,1 <u>+</u> 3,1 | 61,59 <u>+</u> 0,4 | 31,9 <u>+</u> 0,2 | 302,5 <u>+</u> 11,4 | 512,7 <u>+</u> 7 | |
| ST (mg/L) | 9868 <u>+</u> 407 | 8337 <u>+</u> 159 | 7221 <u>+</u> 293 | 140 <u>+</u> 4 | 377 <u>+</u> 10 | 1685 <u>+</u> 33 | 2592 <u>+</u> 144 | |
| SST (mg/L) | 267 <u>+</u> 52 | 242 <u>+</u> 7 | 83 <u>+</u> 5 | 10 <u>+</u> 0 | 126 <u>+</u> 5 | 332 <u>+</u> 10 | 174 <u>+</u> 8 | |
| SDT (mg/L) | 9601 <u>+</u> 55,1 | 8095 <u>+</u> 7,6 | 7138 <u>+</u> 29,6 | 130 <u>+</u> 4,5 | 251 <u>+</u> 9,4 | 1353 <u>+</u> 32,8 | 2418 <u>+</u> 33,6 | |
| Sulfato (mg/L) | 2910,86 <u>+</u> 35,73 | 2529,66 <u>+</u> 29,11 | 1958,93 <u>+</u> 13,42 | 48,3 <u>+</u> 1,2 | 69,71 <u>+</u> 0,8 | 261,51 <u>+</u> 9,85 | 474,14 <u>+</u> 2,35 | |
| Turbidez (NTU) | 3,84 <u>+ 0,14</u> | 3,49 <u>+</u> 0,08 | 6,67 <u>+</u> 0,18 | 2,19 <u>+</u> 0,08 | 2,51 <u>+</u> 0,17 | 9,82 <u>+</u> 0,06 | 26,10 <u>+</u> 0,78 | |

Tabela 24: Caracterização das amostras de fevereiro de 2017.

Algumas diferenças encontradas entre as correntes das três coletas realizadas podem ser atribuídas ao ciclo de concentração em operação, diferente em cada coleta. Logo, trabalhar apenas com os dados de caracterização das coletas, implica em uma grande variação e a pequena quantidade de informação não é representativa o suficiente para elaborar qualquer proposta de tratamento. Visando gerar resultados que se apliquem à usina de forma real, optou-se por trabalhar com os valores fornecidos pela empresa, considerando a média dos dados de um ano (fevereiro/2016 a fevereiro/2017), mas quando não houver valor de referência disponibilizado pela usina Pecém II, serão considerados dados reportados na literatura. Assim, os dados que serviram de referência para comparação encontram-se na Tabela 25.

| Parâmetros | Usina Pecém II | Literatura |
|---------------------------|----------------|------------|
| Alcalinidade total (mg/L) | 86 | 25 |
| Cálcio (mg/L) | 30 | 80 |
| Cloreto (mg/L) | 76,48 | 500 |
| Condutividade (mS/cm) | 0,45 | 0,5 |
| DQO (mg/L) | 63 | 75 |
| Dureza total (mg/L) | 86 | 135 |
| Ferro (mg/L) | 0,18 | <10 |
| Fosfato (mg/L) | 0,4 | 0,8 |
| Magnésio (mg/L) | 62 | - |
| pH | 7,61 | 6,5 a 9,0 |
| Sílica (mg/L) | 15,20 | 7,4 |
| Sulfato (mg/L) | 2,0 | - |
| SST (mg/L) | - | 100 |
| SDT (mg/L) | - | 500 |
| Turbidez (NTU) | 8,43 | 10 |

Tabela 25: Comparação entre os padrões de qualidade para água de abastecimento de torre de resfriamento estabelecidos pela empresa e descritos na literatura. Fonte: ENEVA, CARVALHO E MACHADO, 2010 e LÖWENBERG et al., 2015.

Nota-se que alguns parâmetros apresentam diferença significativa entre as recomendações da usina e da literatura, como por exemplo, dureza total e sílica; no entanto, como a proposta do trabalho baseia-se no reúso para a própria usina, optou-se por trabalhar com os valores fornecidos pela empresa e os dados da literatura como referência, quando não houver valor disponibilizado pela usina do parâmetro.

As amostras TR01, TR02 e TR03, em todas as coletas realizadas, apresentam valores de diversos parâmetros acima da faixa permitida (reportada na Tabela 25), tais como condutividade, dureza total, cloreto, dentre outros. Quando acima da concentração permitida, os parâmetros de dureza e alcalinidade podem causar incrustações no sistema de resfriamento (conforme item 2.6.1) e elevadas concentrações de cloreto e sólidos dissolvidos totais (SDT), tendem a aumentar o potencial corrosivo e o valor de condutividade elétrica (CARVALHO; MACHADO, 2010; ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019).

A caracterização de novembro de 2015, para a amostra TR01, evidencia concentrações semelhantes para os parâmetros de alcalinidade e dureza, o que significa que a maior parte da dureza é causada por formas de carbonatos e bicarbonatos; no entanto, a baixa concentração de cálcio sugere que tais formas estejam associadas, principalmente, a íons magnésio.

A amostra B60 (*blowdown* da caldeira) apresenta as melhores características nas três coletas realizadas, com parâmetros dentro dos limites estabelecidos por Pecém II e pela literatura (Tabela 25).

As amostras B65 (águas pluviais I) e B66 (águas pluviais II) apresentam parâmetros com concentrações mais baixas e, consequentemente, oferecem um menor potencial incrustante. Contudo, a amostra B66 apresentou diferença significativa nas concentrações de seus parâmetros entre as amostragens realizadas, fato que pode ser atribuído à localização do ponto de captação da amostra (próxima ao pátio de carvão) e à condição de armazenamento, pois a bacia é mantida a céu aberto, exposta a fatores climáticos, como o vento e a chuva, os quais favorecem a contaminação.

A amostra Ponto B representa o somatório de todas as correntes presentes nas tabelas de caracterização, além da B74/75 e da bacia neutralizadora. Com isso, alguns de seus parâmetros como, condutividade, dureza total, sílica reativa e cloreto possuem concentrações acima dos limites permitidos para reúso (Tabela 25). O potencial nocivo do Ponto B está diretamente relacionado à composição das correntes TR01, TR02 e TR03, que representam a maior contribuição de vazão (Tabela 14). E embora as correntes B65, B66 e B60, apresentem características menos nocivas ao sistema, com concentrações mais baixas de poluentes, suas contribuições de vazão também são menores, exercendo uma menor influência na concentração final do efluente.

De acordo com Sheikholeslam et al. (2001), a sílica é o principal causador de *fouling* em processos de OI. Em sistemas de OI que recebem águas com alto teor de sílica pode ocorrer precipitação severa e irreversível na membrana. No entanto, não é somente a concentração de sílica que pode afetar a membrana; outros íons, como cálcio e magnésio, devem ser considerados pois, em alguns casos, favorecem a formação de depósitos de sílica. Nos casos onde a amostra em questão apresenta pH neutro (pH 7), as partículas de sílica encontram-se carregadas negativamente e se repelem umas das outras, no entanto, caso seja adicionado um sal, formado por cálcio ou magnésio, a repulsão de carga diminui, ocorrendo agregação e formação de gel sobre a membrana (BRAUN et al., 2010).

Segundo Oliveira (2007), a solubilidade da sílica está diretamente relacionada ao pH da solução. Quando o pH da água é menor que 8, o ácido silícico (H₄SiO₄) se dissocia no ânion silicato (SiO₃⁻²), aumentando a solubilidade da sílica. Entretanto, na presença de concentrações elevadas de cátions multivalentes ocorre a formação de silicatos insolúveis, que se depositam na superfície da membrana. Já em pH maior que 8, a solubilidade também aumenta, contudo caso a amostra contenha ferro ou alumínio pode ocorrer a precipitação dos silicatos.

No trabalho de Braun et al. (2010) foram realizados vários experimentos e os resultados sugerem que quanto maior a concentração de cálcio em solução, maior a quantidade final de silicatos poliméricos (precipitados) e menor o tempo para esta saturação ser atingida.

As elevadas concentrações de dureza total, alcalinidade, COD, SST, SDT e condutividade, indicam um grande potencial para a formação de *fouling* em membranas. Assim, diante da elevada concentração de sais no efluente, os processos de separação por membranas se apresentam como uma forma de tratamento eficiente (AL-GHOUTI et al., 2019).

O não enquadramento de diversos parâmetros, como alcalinidade, dureza, condutividade, sílica, dentre outros, tanto para reúso na usina, quanto para descarte (Tabela 14), ressalta a necessidade de tratar os efluentes antes que sejam levados a seu destino de reúso. E o parâmetro pH, embora apresente valores próximos da neutralidade na maior parte dos casos analisados, será avaliado neste trabalho em paralelo aos demais parâmetros, a fim de garantir a possibilidade de reúso, respeitando o limite estabelecido pela usina (Tabela 25).

Deste modo, optou-se pelo uso de uma ferramenta da engenharia de processos para otimizar o processo de integração entre as correntes, abrandar as características nocivas dos efluentes e melhor orientar o reúso.

5.2 Diagrama de Fontes de Água

Para melhor aplicar o DFA é necessário ter uma análise precisa de todas as correntes e suas características, por isso, foram elaborados balanço hídricos para os ciclos de concentração mais importantes para a usina (6; 8,35; 13,11; 19). Neste trabalho é analisado de forma mais detalhada apenas o fluxograma referente ao ciclo de concentração médio de 13,11 (Figura 31), por representar dados mais recentes de operação da usina.



Figura 31: Fluxograma representativo do balanço hídrico para ciclo de concentração 13,11. TR01; TR02; TR03 – Torre de resfriamento; B65 – Bacia de águas pluviais I; B66 – Bacia de águas pluviais II; B74/75 – Bacia de água do pátio de carvão; B60 – *Blowdown* da caldeira; UT – Unidade de tratamento; ET – Efluente Tratado; Ponto B – Bacia de efluente final; Mix – mistura de correntes; DIV – Divisão de corrente.

Após o conhecimento das concentrações e vazões das correntes, é possível aplicar a ferramenta DFA. Para a elaboração do DFA foi usado o *software* MINEA 2.0 e os resultados validados e transferidos para planilhas do Microsoft Excel[™].

O Diagrama de Fontes de água (DFA) permite que sejam elaboradas várias propostas de integração de correntes; tais propostas são chamadas de cenários e representam as possibilidades de reúso. Para a confecção do diagrama é necessário estabelecer limites de concentração de entrada e saída dos intervalos determinados, e os valores para o ciclo de concentração de 13,11 podem ser observados na Tabela 26.

| Operação <i>u</i> | f _k (t/h) | Contaminante | C ^{max} u,c,in (Make up) | C ^{max} u,c,out (Purga) | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | | А | 6,15 | 44,26 | 25,534 |
| | | В | 86,18 | 1342,4 | 841,667 |
| TR01 | 670 | С | 10,44 | 131,15 | 80,876 |
| | | D | 2,26 | 998,6 | 667,548 |
| | | Е | 6,64 | 98,24 | 61,372 |
| | 670 | А | 6,15 | 44,26 | 25,534 |
| | | В | 86,18 | 1342,4 | 841,667 |
| TR02 | | С | 10,44 | 131,15 | 80,876 |
| | | D | 2,26 | 998,6 | 667,548 |
| | | E | 6,64 | 98,24 | 61,372 |
| | 670 | А | 6,15 | 44,26 | 25,534 |
| TR03 | | В | 86,18 | 1342,4 | 841,667 |
| | | С | 10,44 | 131,15 | 80,876 |
| | | D | 2,26 | 998,6 | 667,548 |
| | | E | 6,64 | 98,24 | 61,372 |

Tabela 26: Dados limites de contaminantes para ciclo de concentração 13,11.

Assim como para os balanços hídricos, os cenários apresentados são somente os confeccionados para um ciclo de concentração de 13,11 (cenário de máximo reúso sem regeneração, cenário com máximo reúso e regeneração (UT), cenário com máximo reúso e regeneração (Osmose inversa) e cenário com máximo reúso e regeneração (Osmose inversa) o abastecimento, os demais encontram-se no Apêndice I deste trabalho.

5.2.1 Cenário de máximo reúso sem regeneração

Neste cenário não há proposta de tratamento para as correntes envolvidas. Considerando a transferência de massa de cada contaminante para cada operação, nos intervalos, é possível elaborar o diagrama apresentado na Figura 32.





O consumo de total de água limpa para um ciclo de concentração de 13,11 é de 2010 t/h. Para complementar a necessidade de 670 t/h para as torres de resfriamento 2 e 3, são utilizados 3,18 t/h da fonte externa 2 (1,59 t/h para as torres de resfriamento 2 e 3), o que gera uma redução de 0,16% no consumo de água limpa total. Em função dos limites de concentração estabelecidos (Tabela 26) e da qualidade das fontes externas 3 e 4, as mesmas não foram utilizadas neste cenário. O fluxograma que representa este cenário pode ser observado na Figura 33.





Este cenário apresenta um problema de violação da concentração de contaminantes permitidas para o descarte da bacia de efluentes final (A-64,32 ppm; B-897,35 ppm; C-127,26 ppm; D-722,29 ppm; E-101,51), pois se encontra em desacordo com os limites estabelecidos pela empresa contratada (Tabela 14) e para o reúso deste efluente (Tabela 25) em qualquer outra operação, demonstrando a necessidade de regeneração neste ponto.

Em casos de violação de concentração para cenários de máximo reúso sem regeneração, caso a vazão seja fixa, é possível alterar a vazão de reciclo e, assim, remover a violação, sem que seja necessário um maior consumo de água limpa (DENG; FENG, 2009). Francisco et al. (2015) aplicaram esta técnica no estudo de Marques (2008) e atingiram reduções de 82,84% na captação de água limpa.

Francisco et al. (2015) aplicaram uma extensão do método DFA para resolver problemas de alocação de água, em um caso já estudado por Deng e Feng (2009) através de programação matemática, em uma indústria de alumínio. O exemplo apresenta situações de carga e vazão fixa e para a redução do consumo de água foi proposto o reúso de correntes que apresentavam carga de contaminante menor que o limite de entrada da operação. Como resultado, obteve-se redução de 53,87% no consumo de água limpa.

Francisco et al. (2018) utilizaram o critério proposto por Calixto et al. (2015) para escolha do contaminante de referência e alcançaram reduções de 18,08% e 40% no consumo de água limpa para um e múltiplos contaminantes, respectivamente, em indústrias de papel e celulose, aplicando o DFA para casos tipo fonte sumidouro, visando máximo reúso sem operações de regeneração. Já Marques et al. (2008) alcançaram reduções de aproximadamente 46,2% para cenário de máximo reúso sem regeneração em indústria de papel e celulose.

O trabalho de Li e Guan (2016) utilizou método de programação matemática com regeneração, regeneração com reúso e regeneração com reciclo. No entanto, não obteve redução no consumo de água inicial, apenas na vazão de correntes, que gerou uma flexibilidade na operação da planta industrial. Desta forma evidencia-se a eficiência do método DFA na economia de recursos hídricos.

5.2.2 Cenário com máximo reúso e regeneração (UT)

Devido ao não enquadramento do efluente final para o reúso direto e/ou descarte, optouse por gerar um cenário com a possibilidade de regeneração (tratamento) do efluente. A unidade de tratamento de efluentes, instalada recentemente na usina, trata os efluentes das correntes bacia neutralizadora, B74/75 e B60, e dá origem a uma corrente tratada, denominada Efluente Tratado (ET). Neste exemplo, UT será utilizada como regenerador para tratar o efluente da operação de referência (TR01) e após o tratamento, o efluente é enviado para um ponto de mistura onde vai se unir às correntes que anteriormente eram tratadas pela UT e às correntes TR02 e TR03, completando assim a formação do efluente final.

A concentração final do efluente tratado foi fixada em 20 ppm, baseada na média dos dados de operação da própria planta, desde o início de sua operação, em dezembro de 2015. O diagrama elaborado para este cenário é apresentado na Figura 34.



[🛆] Representa a FE utilizada como reúso neste diagrama.

A Figura 34 permite avaliar que, embora a implementação de um regenerador tenha proporcionado uma diminuição no consumo de água limpa, os parâmetros estudados ainda não estão enquadrados nos valores estabelecidos para descarte de efluentes (Tabela 14). Sendo assim, o uso da UT como regenerador não apresentou resultados significativos no que se refere à adequação de parâmetros e redução no consumo de água.

De acordo com Wang e Smith (1994b) reduções no consumo de água podem ser alcançadas quando se implementa a regeneração, seguida do reúso.

Neste cenário, a UT passa a distribuir água para o processo, no segundo intervalo, com concentração de 20 ppm, atuando como um regenerador e contribuindo para a vazão das torres de resfriamento 2 e 3. Em consequência, a captação de água bruta reduz de 670 t/h para 663,04 t/h, para as duas torres. A regeneração proposta nesse caso diminui o consumo de água pura em cerca de 0,7%, em comparação ao consumo total inicial (2010 t/h).

Outros exemplos de trabalhos com uso de operações próprias como regeneradores já foram utilizados, tais como: Ulson de Souza et al. (2010), que aplicaram o método DFA em

Figura 34: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (UT).

uma indústria têxtil, para o realinhamento de correntes e alcançaram reduções de 64% no consumo mínimo total de água. Já Marques et al. (2008), aplicaram o método DFA em uma indústria de papel e celulose e obtiveram reduções de 76,8% no consumo de água da fonte principal, ao considerar uma operação como regenerador, transformando-a em uma nova fonte externa, e fixar a concentração de contaminante de saída, de forma a garantir a qualidade adequada ao reúso. O fluxograma que representa o DFA gerado na Figura 34 é exibido na Figura 35.



Figura 35: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (UT).

De maneira geral, o discreto percentual de economia de água apresentado neste cenário pode estar relacionado à composição das correntes e ao tipo de regeneração proposto, o que indica a necessidade de se estudar regeneradores mais eficientes.

5.2.3 Cenário com máximo reúso e regeneração (Nanofiltração)

Neste cenário foi inserido um tratamento de filtração por membranas de NF como forma de regeneração para tratar o efluente final da usina; portanto, o volume tratado também será maior neste caso. As eficiências para um processo típico de NF, reportadas na literatura, são mostradas na Tabela 27.

| Contaminante | Eficiência de remoção (%) |
|--------------|---------------------------|
| A (Sílica) | 89,2 |
| B (Cloreto) | 95,0 |
| C (Cálcio) | 98,7 |
| D (Sulfato) | 96,7 |
| E (Magnésio) | 98,7 |

Tabela 27: Dados de eficiência para um processo de NF. Fonte: ZHOU et al., 2015; SERT et al., 2017.

A concentração média do permeado da NF, baseada nas eficiências reportadas na literatura, é de aproximadamente 14,3 ppm, que será a concentração utilizada como um aporte externo para a elaboração do DFA mostrado na Figura 36.



 \triangle Representa a FE utilizada como reúso neste diagrama.

Figura 36: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Nanofiltração).

O consumo de água limpa para abastecer as torres de resfriamento 2 e 3 é de 660,26 t/h (cada). As torres de resfriamento 2 e 3 ainda captam 9,74 t/h, cada, da água disponível na saída da NF. O consumo total de água limpa é de 1.990,52 t/h, o que representa uma redução de aproximadamente 16,5% no consumo de água do açude. Embora a redução ainda seja pequena, cabe ressaltar a economia total de 83,5% resultante apenas do processo de regeneração mais eficiente, comparando-se os cenários sem regeneração e com regeneração por NF. A Figura 37 representa o fluxograma para este cenário.



Figura 37: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (Nanofiltração).

O fluxograma apresentado na Figura 37 permite avaliar que a implementação de um regenerador mais eficiente proporcionou uma redução maior no consumo de água limpa (20,1 t/h), porém alguns parâmetros estudados ainda não estão enquadrados nos valores estabelecidos para descarte de efluentes (Tabela 14). Além disso, neste cenário sugerido, toda a vazão do efluente final seria tratada, embora somente 7,75% do efluente tratado seja reaproveitado. A geração de um efluente excedente, do ponto de vista econômico, pode ser negativa, pois a empresa necessitaria construir um tanque de armazenamento, o que geraria custos adicional, ou positiva, uma vez que o efluente armazenado pode ser utilizado em momentos de acirramento da escassez hídrica e, assim, minimizar os gastos com captação de água bruta (R\$ 4,20/m³).

5.2.4 Cenário com máximo reúso e regeneração por OI

Neste cenário implementou-se um regenerador do tipo filtração por membranas de OI, em função da necessidade de atender a um elevado padrão de qualidade tanto para descarte quanto para reúso, e as características nocivas das amostras analisadas. Todo o efluente final da usina foi tratado e disponibilizado como uma FE. As eficiências para um processo típico de osmose inversa, reportadas na literatura, são mostradas na Tabela 28.

| Contaminante | Eficiência de remoção (%) |
|--------------|---------------------------|
| A (Sílica) | 89,2 |
| B (Cloreto) | 99,5 |
| C (Cálcio) | 99,5 |
| D (Sulfato) | 99,5 |
| E (Magnésio) | 99,5 |

Tabela 28: Dados de eficiência para um processo de osmose inversa. Fonte: SERT et al., 2017.

Neste cenário, a concentração média do permeado da osmose, baseada nas eficiências reportadas na literatura é, de aproximadamente 2,35 ppm, que é a concentração utilizada para a elaboração do DFA mostrado na Figura 38.



[△] Representa a FE utilizada como reúso neste diagrama.

Figura 38: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inversa).

Para este cenário o consumo de água limpa para abastecer as torres de resfriamento 2 e 3 é de 610,76 t/h (cada). As torres 2 e 3 ainda captam 59,24 t/h, cada, da água disponível na saída da osmose inversa. O consumo total de água limpa é de 1.891,52 t/h, que representa uma redução de 5,9% (118,48 t/h) no consumo total de água do açude. Cabe ressaltar que neste cenário a introdução do regenerador do tipo OI representa uma economia de 97,28%, comparando-se os cenários sem regeneração e com regeneração por OI, o que evidencia a importância não só do processo de regeneração, como também da escolha adequada do regenerador no processo de redução do consumo mínimo de água. O fluxograma que representa este cenário está apresentado na Figura 39.



Figura 39: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inversa).

Nota-se que este cenário apresenta uma convergência de todas as correntes para um misturador que formará o efluente final. Neste caso, após o tratamento não ocorre o problema de violação da concentração de contaminantes permitidas para o descarte do ponto B (Tabela 14), o que ressalta a eficiência do tratamento, que gera um efluente final de concentração média de 2,4 ppm.

O processo de osmose inversa disponibiliza 251,5 t/h (75% do efluente tratado) para o processo. Deste total, 118,48 t/h são encaminhados para os misturadores que seguem para as torres de resfriamento 2 e 3, e 132,77 t/h é um efluente tratado excedente. Esta fonte poderia ser disponibilizada para um uso menos nobre em outro ponto do processo.

Francisco et al. (2015) consideraram para uma planta industrial de alumínio um cenário de máximo reúso com regeneração e concentração de saída fixa e não obtiveram redução na vazão de captação. Contudo, evidenciaram a diminuição na concentração de contaminantes de 162,8 ppm, que representa um valor alcançado em estudos orientados por métodos matemáticos, para 159,92 ppm, valor obtido a partir de um novo realinhamento de correntes proposto pelo método DFA. Além disso, a redução na concentração de contaminantes representa uma diminuição no custo da regeneração.

5.2.5 Cenário com máximo reúso e regeneração (Osmose inversa) somente com vazão necessária para o abastecimento

Este cenário diferencia-se daquele com regeneração por osmose inversa pela quantidade de água disponível para o tratamento e posterior reúso como fonte externa. Neste caso, somente a vazão do efluente final destinada a abastecer as torres de resfriamento 2 e 3 é tratada. A estratégia adotada visa reduzir os custos com regeneração. A Figura 40 apresenta o DFA elaborado para este cenário.



 \triangle Representa a FE utilizada como reúso neste diagrama.

Figura 40: DFA para cenário de máximo reúso com regeneração (Osmose inversa) somente para vazão de abastecimento.

A Figura 41 representa em fluxograma o diagrama elaborado.



Figura 41: Fluxograma para cenário de máximo reúso com regeneração (osmose inversa) somente para vazão de abastecimento.

O fluxograma apresentado na Figura 41 apresenta um efluente final muito menos concentrado, se comparado ao cenário onde toda a vazão de efluente é tratada. Isso se deve ao efeito de diluição causado pela menor vazão de concentrado, misturada a uma vazão de efluente final, maior e menos concentrada.

A análise de todos os cenários evidencia que o método DFA é de fácil manipulação, por permitir que os cálculos sejam feitos de forma manual e pode propor diversas alternativas, as quais ampliam as possibilidades de operação da usina. De acordo com a disponibilidade hídrica e os custos de captação de água e descarte de efluentes pode-se escolher o cenário mais indicado para cada situação, melhor representando o cotidiano da empresa. Assim, a ferramenta é promissora também para o setor termoelétrico, ajustando-se às características operacionais da planta.

Outro fator de destaque consiste nas configurações apresentadas pelo DFA, pois em nenhum dos casos há custo envolvido para executar o realinhamento sugerido, sendo o único custo associado à instalação do processo de regeneração, que ocorre de forma centralizada neste estudo. De acordo com Wang e Smith (1994b), os processos de regeneração são os que apresentam taxa de remoção fixa ou concentração de saída fixa. Para Francisco et al. (2015), a redução da vazão da corrente a ser tratada e da concentração de contaminantes na corrente é capaz de reduzir os custos associados a regeneração.

Gardoni, Catenacci e Antonelli (2015) destacam a possibilidade do reúso ser parcial ou total, o que pode representar uma forma de redução nos custos de operação da planta.

Após a elaboração destes cenários e a observação de que os mais promissores são os cenários que envolvem os processos de filtração por OI e NF, calculou-se o pH do efluente final, considerando-se os pHs e a vazão de cada corrente. O valor de pH obtido para o ciclo de concentração de 13,11 é de 7,49. O resultado sugere que o pH do efluente final está próximo da neutralidade, tornando viável o processo de filtração sem apresentar prejuízo para as membranas, associado aos resultados dos demais parâmetros analisados.

Outro ponto descrito na literatura é a vulnerabilidade dos tratamentos por OI ou NF à presença de elevadas concentrações de matéria orgânica, o que demanda manutenção periódica. Logo, quanto maior a qualidade do efluente, menor é a necessidade de manutenção e limpeza, ocasionando uma redução nos custos de todo o processo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Do mesmo modo, os próprios fabricantes recomendam que os efluentes apresentem IDS₁₅ (Índice de Densidade de Sedimentos) menor que 5 e a literatura prevê valor máximo de 3, visando um aumento na vida útil das membranas e redução nos custos de limpeza (FRICK;

FÉRIS; TESSARO, 2014). Dados fornecidos pela empresa Dow Filmtec revelam que após a UF o efluente apresenta $IDS_{15} < 2,5$.

Desta forma, optou-se por realizar um pré-tratamento do efluente com o objetivo de diminuir o IDS₁₅ e a concentração de matéria orgânica. E, no intuito de tornar os dados mais aplicáveis à implementação na usina, decidiu-se testar o pré-tratamento e os cenários mais promissores (máximo reúso com NF e máximo reúso com OI) em laboratório.

Os ensaios em laboratório são baseados em dados médios, no entanto, é necessário garantir que tais dados sejam representativos. Com o intuito de elevar o nível de confiabilidade dos resultados obtidos, deve ser realizado um teste de sensibilidade no método.

5.3 Análise de sensibilidade do método DFA

O DFA é um método capaz de analisar diversas correntes, com múltiplos contaminantes de forma simultânea e, os valores inseridos no método, usualmente, são oriundos de uma média artitmética das concentrações medidas durante o período de monitoramento. Porém, é necessário garantir que os dados expressem de forma correta o cotidiano da usina, independente do conjunto de dados selecionados. Para isso, foi proposta uma metodologia capaz de verificar a confiabilidade das informações inseridas no método.

5.3.1 Padronização dos dados de monitoramento

Por definição, ao considerar operações com múltiplos contaminantes, o DFA utiliza o valor médio das concentrações dos contaminantes presentes numa determinada corrente. Com o objetivo de investigar a representatividade de tais valores médios, foram testados também valores mínimos de concentração dos contaminantes, para todas as fontes externas, a fim de verificar a variação no valor do consumo total de água. Os valores máximos não são considerados na análise, uma vez que, se fossem levados em conta como concentração média para uma fonte externa, ultrapassariam o limite da menor concentração presente na tabela de oportunidades. O teste foi aplicado para o cenário de **ciclo de concentração 6**, no entanto, considerando a proporcionalidade definida por Savelski e Bagajewicz (2003), o mesmo comportamento é observado para qualquer ciclo de concentração estudado. A Tabela 29 mostra os valores de concentração para o cenário.

| Contaminante (ppm) | Açude | B.65 | B.66 | Unidade de Tratamento (UT) |
|-----------------------|--------|--------|-------------|----------------------------------|
| A – Sílica | 4,62 | 3,35 | 4,29 | 19,63 |
| B – Cloreto | 100,97 | 335,08 | 515,76 | 294,09 |
| C – Cálcio | 1,48 | 165,00 | 114,00 | 31,99 |
| D – Sulfato | 3,46 | 392,94 | 366,24 | 201,08 |
| E – Magnésio | 0 | 5,33 | 59,73 | 36,33 |

Tabela 29: Valores de concentração dos contaminantes em ppm das fontes externas para um ciclo de concentração de 6

As concentrações destacadas em negrito na Tabela 29 representam as concentrações mínimas de cada corrente. Na validação do método são aplicados valores mínimos para a corrente em estudo e as demais continuam com seus valores médios. Desta forma, cada corrente é validada quanto ao uso de seus dados médios de concentração.

5.3.1.1 Concentração mínima da FE 1 (Açude)

Para a FE 1, a menor concentração pertence ao contaminante Magnésio (0 ppm). Para os outros contaminantes, a média da concentração para essa fonte foi considerada 0 ppm e, nas demais fontes, foram considerados os valores médios de concentração dos contaminantes. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 42.



 $[\]triangle$ Representa a FE utilizada como reúso neste diagrama.

O diagrama representado na Figura 42 indica que o consumo de água limpa inicial passou de 2010 t/h para 1.995,31 t/h. A FE 2 foi reutilizada, auxiliando no aporte das torres de resfriamento 2 e 3, o que permitiu uma redução de 0,7% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 43.

Figura 42: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 1 com ciclo de concentração 6.



Figura 43: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 1 com ciclo de concentração 6.

A Figura 43 apresenta o uso das fontes externas 1 e 2 (FE1 e FE2) no aporte de água inicial e a contribuição das fontes externas 3 e 4 na composição do efluente final. O uso destas FEs no efluente final visa minimizar a concentração dos contaminantes e dos efeitos nocivos sobre o meio ambiente, resultantes da concentração de contaminantes ao longo de todo o processo. Porém, mesmo após a adição das correntes, os valores máximos das concentrações estabelecidos segundo a empresa contratada para realizar o descarte não foram alcançados (Tabela 14), assim como as concentrações necessárias para reúso da corrente (Tabela 25).

5.3.1.2 Concentração mínima da FE 3 (B65)

Para a FE 3, a menor concentração pertence ao contaminante sílica (3,35 ppm); logo, a média para essa fonte foi considerada 3,35 ppm para todos os seus contaminantes e as demais fontes continuaram com valores médios de concentração. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 44.



Figura 44: Diagrama para análise de sensibilidade da FE 3 com ciclo de concentração 6.

O diagrama representado na Figura 44 indica que o consumo de água limpa inicial passou de 2010 t/h para 1.850,00 t/h. A FE 3, foi reutilizada, auxiliando no aporte da torre de resfriamento 2, o que permitiu uma redução de aproximadamente 8% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 45.



Figura 45: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 3 com ciclo de concentração 6.

A Figura 45 apresenta o uso das fontes externas 1, 2 e 3 no aporte de água inicial e a contribuição da FE 4 na composição do efluente final. Novamente, o uso da FE 4, no efluente final, que visa minimizar a concentração dos contaminantes analisados, poi o mesmo não alcançou os limites que atendam ao padrão de descarte estabelecido pela empresa (Tabela 14).

5.3.1.3 Concentração mínima da FE 4 (B66)

Para a FE 4, a menor concentração relacionada ao contaminante sílica é de 4,29 ppm. Logo, a média para essa fonte foi considerada 4,29 ppm para todos os seus contaminantes e as demais fontes continuaram com valores médios de concentração. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 46.





Para o diagrama representado na Figura 46, o consumo de água limpa inicial passou de 2010 t/h para 1.850,00 t/h. A FE 4 foi utilizada para complementar a corrente hídrica para a torre de resfriamento 2 e a FE 2, que consiste na unidade de tratamento, foi utilizada para complementar a corrente de água para a torre de resfriamento 2. Esta configuração permitiu uma redução de aproximadamente 8% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 47.



Figura 47: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 4 com ciclo de concentração 6.

A Figura 47 apresenta o uso das fontes externas 1, 2 e 4 no aporte de água inicial e a contribuição da FE 3 na composição do efluente final. Novamente, o uso da FE 3, no efluente final, que visa minimizar a concentração dos contaminantes analisados, pois o mesmo não alcançou os limites que atendam aos padrões impostos pela empresa (Tabela 14).

5.3.1.4 Concentração mínima da FE 2 (Unidade de Tratamento)

Para a FE 2, a menor concentração pertence ao contaminante sílica é de 19,63 ppm. Portanto, a média para essa fonte foi considerada 19,63 ppm para todos os seus contaminantes e as demais fontes continuaram com valores médios de concentração. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 48.





Neste caso, o consumo de água limpa inicial passou de 2010 t/h para 1.944,52 t/h. A FE 2 foi utilizada para complementar a corrente hídrica para as torres de resfriamento 2 e 3, o que permitiu uma redução de aproximadamente 3,3% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 49.



Figura 49: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade da FE 2 com ciclo de concentração 6.
A Figura 49 apresenta o uso das fontes externas 1 e 2 no aporte de água inicial e a contribuição das fontes externas 3 e 4 na composição do efluente final. O uso destas FE no efluente final visa minimizar efeitos nocivos, resultantes da concentração de contaminantes ao longo de todo o processo. Porém, mesmo após a adição das correntes, os valores estabelecidos para descarte (Tabela 14), não foram alcançados, assim como as concentrações necessárias para reúso da corrente (Tabela 25).

5.3.1.5 Concentração mínima de todas as fontes externas com todos os contaminantes

Nesta análise, foram usadas em todas as fontes externas, as suas respectivas concentrações mínimas, simultaneamente. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 50.





Este cenário apresenta o consumo inicial de de água limpa de 1.840,00 t/h, ao invés de 2010 t/h. Todas as fontes externas foram utilizadas durante o processo, o que permitiu uma redução de aproximadamente 8,5% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 51.



Figura 51: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de concentração 6.

O fluxograma apresenta o uso de todas as fontes externas e a contribuição das fontes externas 3 e 4 na composição do efluente final, com suas vazões restantes. O uso destas FE no efluente final visa minimizar as concentrações finais dos cinco componentes considerados, resultantes da concentração de contaminantes ao longo de todo o processo. Porém, mesmo após a adição das correntes, os valores estabelecidos para descarte (Tabela 14) não foram alcançados, assim como as concentrações necessárias para reúso da corrente (Tabela 25).

5.3.1.6 Concentrações médias de todas as fontes externas com todos os contaminantes, sem regeneração

Neste caso, foram usadas em todas as fontes externas, as suas respectivas concentrações médias, simultaneamente. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 52.





Este cenário apresenta um maior consumo inicial de água limpa (1.995,31 t/h) quando comparado ao cenário para dados mínimos (1840,00 t/h). Todas as fontes externas foram utilizadas durante o processo, o que permitiu uma redução de aproximadamente 0,73% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 53.



Figura 53: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE (dados médios) com ciclo de concentração 6.

A Figura 53 apresenta o uso das fontes externas 1 e 2 no aporte de água inicial e a contribuição das fontes externas 3 e 4 na composição do efluente final. O uso destas FE no efluente final visa minimizar efeitos nocivos, resultantes da concentração de contaminantes ao longo de todo o processo. Porém, mesmo após a adição das correntes, os valores estabelecidos para descarte (Tabela 14), não foram alcançados, assim como as concentrações necessárias para reúso da corrente (Tabela 25).

5.3.1.7 Concentrações médias de todas as fontes externas com todos os contaminantes, com regeneração (UT)

Nesta análise, foram usadas em todas as fontes externas, as suas respectivas concentrações médias, simultaneamente e, para este exemplo foi proposto um processo de regeneração. O diagrama resultante pode ser observado na Figura 54.



Figura 54: Diagrama para análise de sensibilidade de todas as FE com ciclo de concentração 6.

Este cenário apresenta um maior consumo inicial de água limpa (1.995,00 t/h) quando comparado ao cenário para dados mínimos (1840,00 t/h). Todas as fontes externas foram utilizadas durante o processo, o que permitiu uma redução de aproximadamente 0,75% no consumo da fonte primária. O fluxograma representativo deste diagrama pode ser visto na Figura 55.



Figura 55: Fluxograma resultante da análise de sensibilidade de todas as FE (dados médios) com ciclo de concentração 6.

O fluxograma apresenta o uso da FE2 como regeneração da TR01 e a contribuição de todas as demais correntes na composição do efluente final. O uso destas FEs no efluente final visa minimizar as concentrações finais dos cinco componentes considerados, resultantes da concentração de contaminantes ao longo de todo o processo. Porém, mesmo após a adição das correntes, os valores estabelecidos para descarte (Tabela 14) não foram alcançados, assim como as concentrações necessárias para reúso da corrente (Tabela 25).

Para melhor analisar as alterações decorrentes das mudanças nos valores de concentração, o gráfico representado na Figura 56 expressa uma análise comparativa da variação da concentração em função do consumo mínimo total de água.



Figura 56: Variação do consumo mínimo total de água para dados mínimos e médios. (A) Cenário com dados mínimos de concentração para todas as FE; (B) Cenário com valores médios de concentração para todas as FE, sem regeneração; (C) Cenário com dados médios com regenerador (UT).

Vale ressaltar que o último conjunto de dados não apresenta a FE UT, pois a mesma está sendo usada como regenerador neste caso. Observa-se uma variação inferior a 10% (0,7% a 8,5%) ao comparar o comportamento das FEs (resultados finais) nas propostas apresentadas, o que sugere que a média das concentrações dos contaminantes é representativa. Logo, os dados médios foram aplicados na ferramenta para elaboração de propostas de realinhamento de correntes.

Embora a matéria orgânica seja um contaminante, o Diagrama de Fontes de Água (DFA) não é uma ferramenta adequada para analisar este tipo de contaminação (formada por moléculas complexas); por isso, a análise de carbono orgânico dissolvido (COD) não foi incluída na análise de sensibilidade do DFA. Além disso, esse parâmetro afeta diretamente a proposta de tratamento e não o realinhamento de correntes, tendo em vista que a dosagem de produtos químicos nas torres de resfriamento era realizada de forma regular e não foram reportados problemas em relação à operação. Desta forma, o parâmetro foi analisado de forma isolada no efluente final, antes e depois de seu tratamento, assim como o parâmetro pH, que segue uma proporção logarítmica.

5.4 Validação experimental do método DFA

A ferramenta DFA propôs como resultado um efluente final oriundo da combinação de todas as correntes da usina, porém as concentrações alcançadas estão acima do permitido para reúso em torres de resfriamento (Tabela 25) e para o descarte (Tabela 14); neste caso, o tratamento desta corrente faz-se necessário.

Os resultados obtidos são apenas teóricos e para a validação experimental desses dados o ciclo de concentração escolhido foi 19 (nas condições atuais – Apêndice 1), por ser o ciclo coletado na última amostragem realizada e representar valores exatos de um ciclo de concentração aplicado na usina.

A validação do método consiste em verificar em laboratório se a composição do efluente final proposta pela ferramenta é equivalente a alcançada de forma experimental, a partir da combinação das correntes, respeitando-se as devidas proporções de contribuição de cada corrente. A Tabela 30 apresenta os valores esperados, baseados na simulação e os verificados após o teste.

| Tabela 30: Composição do efluente final. | | | | | |
|--|--|---------------------------------|--|--|--|
| Contaminantes | Concentração experimental (mg/L) | Concentração esperada (mg/L) | | | |
| Sílica | 27,3±0,15 | 26,03 | | | |
| Cloreto | 1380,69±7,53 | 1338,73 | | | |
| Cálcio | $148,32\pm 5,22$ | 142,74 | | | |
| Sulfato | 1251,74±15,46 | 1228 | | | |
| Magnésio | 110,13±3,71 | 106,04 | | | |

A diferença observada entre os resultados teóricos e experimentais pode ser explicada pelo fenômeno denominado força iônica, introduzido por Lewis e Randall, a partir da consideração de que o coeficiente de atividade de um íon está relacionado à concentração da partícula carregada na solução. O conceito de força iônica foi ampliado por Debye-Hückel em uma teoria geral, na qual o coeficiente de atividade de um íon é relacionado à força iônica da solução onde este íon está contido. Esta teoria é aplicada somente para soluções diluídas, em que a força iônica é menor que 0,1, como ocorre na maioria dos casos, exceto para a água do mar. A Equação 16 representa a teoria Debye-Hückel (SAWYER; McCARTY, 1978).

$$\operatorname{Log} \gamma = -5,0Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \tag{16}$$

onde Z é a carga do íon cujo coeficiente de atividade está sendo determinado.

De acordo com Alves (2006), as interações iônicas em uma solução eletrolítica (rica em eletrólitos, os quais se dissociam na presença de água) podem afetar propriedades físicas e, desta forma, alterar resultados teóricos esperados. Assim, é possível esclarecer algumas diferenças ocorridas entre resultados obtidos por meio de simulação e resultados obtidos por meio de testes em laboratório.

Assim, os resultados demonstram que a diferença entre as concentrações esperada e experimental varia de 0,21% a 3,22%, o que corrobora a validade do método, uma vez que os dados sugeridos pelo DFA por meio da simulação apresentam variações menores que 4% em comparação ao teste realizado em laboratório e a variação encontrada por se enquadrada dentro do próprio erro experimental.

5.5 Validação das propostas de tratamento

A validação da proposta de tratamento consiste em testar em laboratório o processo de regeneração aplicado ao efluente final.

Neste estudo, o ciclo de concentração considerado foi de 13,11, que é uma média de dados do período de 12 meses, sendo mais representativo para a operação na usina; porém, nenhuma coleta contemplou exatamente este ciclo. Assim, para melhor representar os valores, optou-se por dopar (alterar as concentrações originais de um produto por meio da adição de substâncias; neste caso, por meio da adição de reagentes químicos) uma amostra.

A escolha da amostra foi baseada na coleta mais recente e que apresentasse concentrações mais próximas dos valores reportados no método, com o objetivo de alterar o mínimo possível a composição da amostra, a partir da dosagem de reagentes.

Para a composição da amostra com concentrações de contaminantes representativas, foi utilizada a amostra denominada Ponto B, coletada em fevereiro de 2017 e para que todos os parâmetros estivessem dentro da concentração prevista foi realizada uma dopagem na amostra, considerando os contaminantes a serem acrescidos (NaCl, SiO₂ e CaSO₄). A Tabela 31 apresenta todos os valores desse processo.

| Tabela 31: Dopagem da amostra. | | | | | | |
|--------------------------------|--|---|---------------------------------|--|--|--|
| Contaminantes | Concentração experimental inicial (mg/L) | Concentração experimental após a dopagem (mg/L) | Concentração simulada (mg/L) | | | |
| Cálcio | 39,97±1,81 | 81,79±3,54 | 79,54 | | | |
| Cloreto | 708,37±3,58 | 760,57±5,66 | 757,45 | | | |
| Magnésio | 80,67±4,81* | 80,67±4,81* | 86,57 | | | |
| Sílica | 6,5±0,12 | 25,41±0,49 | 24,10 | | | |
| Sulfato | 474,14±2,35 | 560,53±4,43 | 564,28 | | | |

* Não houve a necessidade de suplementação (adição de reagente químico).

Os cenários de NF e OI foram os mais promissores, por atingirem concentrações finais que permitem o reúso do efluente como água de abastecimento para as torres de resfriamento. Por isso, estes foram testados em laboratório e a validação dos resultados considerou os cenários de máximo reúso com regeneração, onde os regeneradores são a OI e a NF.

No entanto, o carbono orgânico dissolvido do efluente final apresenta concentrações elevadas (43,58 mg/L), que são prejudiciais para as membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Além disso, segundo Anis, Hashaikeh e Hilal (2019) amostras que apresentem valores de IDS > 4 e COT > 2 mg/l revelam a necessidade de pré-tratamento.

Desta forma, reconhecendo o potencial prejudicial da matéria orgânica para o processo de regeneração proposto e a necessidade de reduzir o IDS_{15} , optou-se por fazer um prétratamento à NF e à OI, utilizando a UF.

5.5.1 Ensaios de pré-tratamento por ultrafiltração

Atualmente, os tratamentos por membranas como forma de pré-tratamento têm sido muito utilizados como alternativa ao tratamento convencional, principalmente em processos de dessalinização, onde a água de alimentação apresenta composição complexa (AREVALO et al., 2018).

Segundo Liu et al. (2018), para minimizar o *fouling* nas membranas, o pré-tratamento do efluente bruto para remoção de matéria orgânica tem sido utilizado em muitos casos.

No presente estudo, a amostra de efluente final foi filtrada em membranas de UF com *cut off* de 5kDa (UP005 Microdyn Nadir) sob pressões de 0,5 bar a 3,0 bar e taxa de recuperação de 90%. Arevalo et al. (2018) consideraram taxa de recuperação de 92% para água salobra em sistemas de UF.

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida através da Lei de Darcy, quando o gradiente de pressão é a força motriz para o transporte, na qual o fluxo de água pura apresenta uma dependência linear com a diferença de pressão através da membrana. A permeabilidade é, então, representada pelo coeficiente angular da reta obtida e é, normalmente, expressa em L.m⁻².h⁻¹ (Figura 57).



Figura 57: Permeabilidade hidráulica da membrana de ultrafiltração (UF).

O teste foi conduzido de acordo com as condições de pressão sugeridas pelo fabricante da membrana. A permeabilidade hidráulica obtida foi de 30,261 L.m⁻². h⁻¹, condizente com o valor determinado pelo fabricante, o que comprova a viabilidade da membrana.

As Figuras 58 e 59 representam os resultados de fluxo de permeado e eficiência de remoção de COD obtidos pela ultrafiltração.



Figura 58: Fluxo de permeado para ultrafiltração para diferentes pressões na membrana de UF.



Figura 59: Percentual de remoção de carbono orgânico dissolvido.

Após a análise dos resultados notou-se que a melhor pressão operacional foi a de 2,5 bar, apresentando fluxo de permeado acima de 70 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ e remoção de COD acima de 40%, apresentando concentração final de 24,74 mg/L.

Arevalo et al. (2018) reportaram fluxo de permeado máximo de 70 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para pré-tratamento por UF de água de um rio mediterrâneo e alcançaram remoções de 66% de COD. Carbonell-Alcaina et al. (2018) testaram membranas de 30kDa e 5kDa para remoção de DQO e compostos fenólicos em salmouras oriundas de resíduos de fermentação, sob pressão de operação de 3 bar e obtiveram as maiores remoções (50 % e 21,9 %, respectivamente) através da membrana de 5kDa, com fluxos de permeado de 21 L.m⁻².h⁻¹.

Além do COD, outro parâmetro analisado após a UF foi o IDS. A tendência de uma amostra ao *fouling* pode ser mensurada pelo parâmetro IDS, sendo este fundamental para analisar a possibilidade de operação em sistemas de OI. Valores menores que 3 são considerados ideais para a alimentação da OI (FRICK; FÉRIS; TESSARO, 2014).

As Tabelas 32 e 33 apresentam os valores de IDS_{15} da amostra bruta e da amostra após a UF, e os critérios para classificação.

| Tabela 32:Análise de IDS ₁₅ | | | | | | |
|---|------|------|-----|--|--|--|
| Parâmetro Amostra não tratada Amostra tratada % Reduc | | | | | | |
| IDS ₁₅ | 5,44 | 2,03 | 63% | | | |

| Tabela 33: Critérios para classificação da amostra pelo parâmetro IDS. Fonte: Baker, 2012. | | | | |
|--|---|--|--|--|
| Faixa de | Condição | | | |
| IDS | | | | |
| <1 | As membranas não sofrem qualquer risco de incrustação, podendo ser utilizadas | | | |
| | por anos. | | | |
| 1-3 | As membranas necessitam de etapas de limpeza, embora possam ser utilizadas | | | |
| | por muitos meses. | | | |
| 3 – 5 | O elevado teor de partículas favorece a incrustação, fato que justifica a limpeza | | | |
| | frequente das membranas. | | | |
| >5 | No intuito de minimizar os danos à membrana deve-se implementar um sistema | | | |
| | de pré-tratamento da amostra. | | | |

Os resultados indicam que a ultrafiltração foi eficiente na diminuição do IDS_{15} , reduzindo a possibilidade de dano à membrana, desde que a mesma seja submetida à limpeza periódica, conforme recomendado na faixa de classificação.

Wang, Fan e Wang (2006) propuseram um pré-tratamento para OI no efluente de torre de resfriamento e aplicaram pressões de 1,15 bar e 1,35 bar em ensaios de UF. O resultado de IDS obtido foi menor que 2.

Frick, Féris e Tessaro (2014) alcançaram reduções de cerca de 39% no valor de IDS₅ ao tratar as amostras de purgas de torre de resfriamento com a técnica de coagulação e floculação e posterior filtração em filtro de areia. Já Monnot, Laborie e Cabassud (2016) utilizaram UF combinada com coagulação-floculação como pré-tratamento para OI e atingiram remoções de IDS de 95,3%.

Farahani et al. (2016) avaliaram a eficiência do pré-tratamento de purgas da torre de resfriamento por ultrafiltração (3 bar) e encontraram reduções de 68,5% no valor de IDS. Neste caso, a pressão de operação e o percentual de remoção são próximos aos valores alcançados neste estudo. Além disso, os autores obtiveram remoções de SDT de cerca de 23% e 83% para

os processos de NF e OI, respectivamente, sem pré-tratamento e remoções de 88% e 98% para os processos de NF e OI, respectivamente, após o pré-tratamento por UF. Os autores afirmam que amostras pré-tratadas com UF, submetidas a tratamento complementar com NF a 10 bar ou OI a 15 bar tornam-se adequadas para reúso em torres de resfriamento.

Os diferentes resultados encontrados na literatura podem ser atribuídos à qualidade do efluente a ser tratado e da especificação da membrana utilizada. No entanto, cabe destacar que em todos os trabalhos, os resultados obtidos foram satisfatórios para os respectivos processos, corroborando a eficiência da técnica, já descrita na revisão de literatura deste estudo.

5.5.2 Ensaios de nanofiltração

Após as análises da amostra pré-tratada ficou comprovada a eficiência do processo de UF através da redução da concentração de COD presente na amostra e do valor do parâmetro IDS₁₅. Assim, produziu-se permeado sob a melhor condição de UF (2,5 bar) para alimentar o sistema de NF.

Para os ensaios de NF, foi utilizada uma membrana NF090 Dow filmtec, *cut off* de 200Da. De acordo com Xu et al. (2005) indicam que membranas de NF que possuem *cut off* de 200Da apresentam desempenho similar à membranas de OI quando operadas sob baixa pressão.

Inicialmente, os testes foram conduzidos com água ultrapura para compactação da membrana, a fim de comprovar a viabilidade da membrana e, após esta etapa, a amostra prétratada foi submetida a pressões de 10 bar, 15 bar e 20 bar, sob a temperatura de 25 °C e alimentação constante e taxa de recuperação de 75%. Bueno et al. (2016) utilizaram tratamento por NF variando pressões de 8 bar a 15 bar para água salobra e consideraram taxa de recuperação de 70%. Já Altman et al. (2012) utilizaram taxa de recuperação de 90% para sistemas de NF alimentados com água salobra. A Figura 60 representa a permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração utilizada neste trabalho.



Figura 60: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração (NF).

O teste foi conduzido de acordo com as condições de pressão sugeridas pelo fabricante da membrana. A permeabilidade da membrana de nanofiltração verificada foi de aproximadamente 8,79 L.m⁻².h⁻¹, compatível com a proposta pelo fabricante (Dow Filmtec). Fluxos de permeabilidade de 7,22 L.m⁻².h⁻¹ foram observados em trabalhos de dessalinização utilizando membranas de nanofiltração do fabricante GE Osmonics (SERT et al., 2017).

Após a compactação, o efluente pré-tratado foi filtrado. A Figura 61 representa o fluxo de permeado do efluente ao passar pela membrana.



Figura 61: Fluxo de permeado para nanofiltração em diferentes pressões na membrana de NF.

Os fluxos de permeado variam de aproximadamente 80 L.m⁻².h⁻¹ até cerca de 147 L.m⁻².h⁻¹, para 10 bar e 20 bar de pressão, respectivamente.

Sert et al. (2017) reportam fluxos de permeado 135,2 L.m⁻².h⁻¹ sob 20 bar de pressão e 69,2 L.m⁻².h⁻¹ sob 10 bar de pressão, com membranas do fabricante GE Osmonics.

Após a filtração, o permeado foi coletado e analisado. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser observados na Tabela 34.

| rabbin 5curaborização de pormendo da nanoritração. | | | | |
|--|----------------|----------------|-----------|--|
| Danâmatraa | Pressões (bar) | | | |
| Parametros | 10 | 15 | 20 | |
| Alcalinidade (mg/L) | 5±0 | 5±0 | 5±0 | |
| Cálcio (mg/L) | 1,6±0,04 | 0,41±0,01 | 0,71±0 | |
| Cloreto (mg/L) | 28,82±0,01 | $17,64\pm0,04$ | 10,39±0 | |
| COD (mg/L) | 4,51±0,12 | 2,30±0,03 | 1,96±0,02 | |
| Condutividade (μ S/cm ²) | 127±0,9 | 77,86±0,7 | 47,95±0,7 | |
| Dureza (mg/L) | 5,72±0,3 | $1,68\pm0,1$ | 2,84±0,1 | |
| Magnésio (mg/L) | 0,42±0,02 | 0,16±0,01 | 0,26±0,01 | |
| pH | 6,19±0,02 | 6,48±0,02 | 5,24±0,02 | |
| SDT (mg/L) | 183±12 | 110±8 | 58±2 | |
| Sílica reativa (mg/L) | 0,52±0,03 | 0,34±0,02 | 0,2±0,01 | |
| Sulfato (mg/L) | 5,53±0 | 3,22±0,01 | $1,8\pm0$ | |

Tabela 34:Caracterização de permeado da nanofiltração

Os resultados de caracterização do permeado indicam que as condições de operação foram capazes de adequar a amostra para o descarte (Tabela 14), de acordo com a recomendação da empresa. Caso o destino do permeado seja o reúso em torres de resfriamento, o permeado apresenta-se adequado, com concentrações de dureza total e alcalinidade mínimas, não apresentando risco de incrustação (Tabela 25). A redução da concentração média de aproximadamente 98% de todos os parâmetros analisados pode indicar um elevado potencial corrosivo, entretanto, como o efluente tratado servirá de aporte para as torres de resfriamento, que já contêm em seu interior uma concentração mais elevada de íons, o efluente tratado irá agir como água de diluição para amenizar as características nocivas ao sistema, o que minimiza o risco de corrosão.

O parâmetro pH não precisará ser ajustado, fato que representa uma economia de custo com reagentes. E o parâmetro COD apresenta uma redução de média acima de 90%, considerando as três pressões trabalhadas.

Embora em todas as pressões os parâmetros apresentem valores bastante reduzidos, as pressões de 10 bar e 15 bar não foram suficientes para enquadrar o parâmetro condutividade

elétrica para o reúso (50 μ S/cm²). Logo, visando ao reúso em torres de resfriamento, a pressão selecionada para este processo é de 20 bar.

Altman et al. (2012) aplicaram NF (NF090) como tratamento de água de resfriamento para reúso no próprio sistema de resfriamento. Para isso, realizaram simulações com o *software* ROSA e obtiveram resultados ainda mais satisfatórios após o teste piloto sob operação na faixa de 4 bar a 6 bar de pressão. Os íons monovalentes e divalentes foram removidos na faixa de 85 % - 99 %. Já Amouha et al. (2011) aplicaram a técnica de NF (NF090) e obtiveram rejeições de SiO₂, Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ de 84,7 %, 88,2 %, 100 %, 89,2 % e 85,9 %, respectivamente, operando na faixa de pressão de 4 a 6 bar.

Aouni et al. (2012) testaram membranas de NF com alimentação de amostra pré-tratada por UF e obtiveram remoções de 80% do parâmetro condutividade elétrica. Enquanto para este estudo a remoção foi de cerca de 85%.

Zhou et al. (2015) obtiveram remoções médias acima de 99% para os íons Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ presentes em amostras de água do mar, através de NF (NF090) em 2 passos, sob as pressões de 37 bar e 19 bar, respectivamente.

No trabalho de Sert et al., (2017), utilizando membranas de nanofiltração, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} apresentaram remoções de aproximadamente 77,9 %, a remoção média do íon SO_4^{2-} foi de 98,9%, a redução de 74,2% de COT e 60% de sílica. O presente trabalho obteve redução de 91,7% da concentração do parâmetro sílica.

Wang et al., (2020) obtiveram remoções de 95,9% para Cl⁻, de 99,4% para SO₄²⁻, de 98,2% para Mg²⁺ e de 98,5% para Ca²⁺ em seu trabalho, ao combinar tratamento biológico com filtração por membranas (UF-NF) sob 2,2 bar de pressão. Os resultados reportados neste trabalho foram semelhantes aos encontrados neste trabalho, embora neste último tenha sido utilizado somente o processo de filtração por membranas para tratar o efluente.

De forma comparativa, os resultados obtidos nesse trabalho são superiores aos reportados na literatura. A rejeição da membrana NF090 pode ser explicada a partir do fenômeno eletrostático, principal fato para a baixa concentração de sais apresentada.

Foureaux et al. (2019) reportam que as membranas apresentam camadas com grupos funcionais que podem atuar como doadores ou receptores de prótons e que interações hidrofóbicas, semelhantes a interações específicas, são de extrema importância em rejeições nas membranas de NF. No estudo, os autores investigaram o uso de membranas de NF (NF090 e NF270) e OI (BW30) na remoção de compostos farmacêuticos despejados no Rio Doce, no estado de MG, sem qualquer tratamento prévio, além de outros contaminantes, como COT,

SDT, Ca^{2+} e Mg²⁺. Para o processo, as membranas foram submetidas a pressão de 10 bar e os melhores resultados alcançados com a membrana NF090, com remoções de acima de 84% para todos os compostos farmacêuticos analisados e de 99%, 90%, acima de 42% e acima de 33%, para COT, SDT, Ca^{2+} e Mg²⁺, respectivamente.

5.5.3 Ensaios de osmose inversa

Após a análise de IDS₁₅ ficou comprovada a eficiência do processo de UF através da redução da concentração de COD presente na amostra e do IDS₁₅. Assim, produziu-se permeado sob a melhor condição de UF (2,5 bar) para alimentar o sistema de OI.

Os testes foram conduzidos com uma membrana BW30-4040 Dow filmtec, inicialmente com água ultrapura, para compactação da membrana e, após esta etapa, a amostra pré-tratada foi submetida a pressões de 10 bar, 15 bar e 20 bar, sob a temperatura de 25 °C e alimentação constante e taxa de recuperação de 75%. Bueno et al. (2016) utilizaram tratamento por OI sob pressões de 15 bar e 30 bar para água salobra e consideraram taxa de recuperação de 70%. Já Altman et al. (2012) utilizaram taxa de recuperação de 50% para sistemas de OI alimentados com água salobra. A Figura 62 representa a permeabilidade hidráulica da membrana.



Figura 62: Permeabilidade hidráulica da membrana de osmose inversa (OI).

A permeabilidade da membrana de OI verificada foi de aproximadamente 3,26 L.m².h⁻¹, próximo ao valor proposto pelo fabricante, que é de 3,4 L.m⁻².h⁻¹ (Dow Filmtec). A permeabilidade pode variar de acordo com a membrana. Sert et al. (2017) encontraram

variações de fluxo de permeabilidade de 6,03 L.m⁻².h⁻¹ a 2,08 L.m⁻².h⁻¹ entre as membranas de OI (fabricante GE Osmonics) testadas. Enquanto Bunani et al. (2015) reportam permeabilidade de 6,16 L.m⁻².h⁻¹ para membranas semelhantes do mesmo fabricante.

A Figura 63 representa o fluxo de permeado da amostra ao passar pela membrana.



Figura 63: Fluxo de permeado para osmose inversa em diferentes pressõesna membrana de OI.

Sert et al. (2017) reportaram fluxos de permeado 43 L.m⁻².h⁻¹ sob 15 bar de pressão e 32,6, L.m⁻².h⁻¹ sob 10 bar de pressão, com membranas específicas para água do mar. Após a filtração, o permeado foi coletado e analisado. Os resultados podem ser observados na Tabela 35.

| Donômotrog | Pressões (bar) | | | |
|---|----------------|------------|---------------|--|
| rarametros | 10 | 15 | 20 | |
| Alcalinidade (mg/L) | 5±0 | 2,33±0 | 1,66±0 | |
| Cálcio (mg/L) | 0,18±0,01 | 0,11±0 | 1,04±0 | |
| Cloreto (mg/L) | 11,17±0,04 | 8,33±0,01 | 5,06±0,01 | |
| COD (mg/L) | 4,33±0,12 | 2,16±0,03 | $1,73\pm0,02$ | |
| Condutividade (μ S/cm ²) | 76,52±0,37 | 47,58±0,39 | 22,78±0,13 | |
| Dureza (mg/L) | 1,27±0,01 | 0,85±0,01 | 3,09±0,01 | |
| Magnésio (mg/L) | 0,2±0 | 0,14±0 | 0,12±0,01 | |
| pH | 7,41±0,02 | 7,05±0,01 | 7,03±0,02 | |
| SDT (mg/L) | 76±3 | 52±3 | 48±2 | |
| Sílica reativa (mg/L) | 0,11±0,01 | 0,1±0 | 0,04±0 | |
| Sulfato (mg/L) | $1,05\pm0,01$ | 0,35±0 | 0,2±0 | |

Os resultados de caracterização do permeado indicam que a amostra está adequada para o descarte, de acordo com a recomendação da empresa (Tabela 14). As concentrações de dureza e alcalinidade são mínimas, não apresentando risco de incrustação. A redução excessiva (cerca de 99%) de todos os parâmetros analisados pode indicar um elevado potencial corrosivo, entretanto, o efluente tratado será utilizado como aporte para as torres de resfriamento, que já contém em seu interior uma concentração mais elevada de íons. Assim, o efluente tratado servirá como água de diluição para amenizar as características nocivas ao sistema.

De acordo com Souza (2007), em pH moderadamente ácido (pH 5,0), é predominante a ocorrência de corrosão uniforme, cujo efeito será maior com o decréscimo do pH. Porém, o aumento de pH em águas com níveis moderados de cálcio e alcalinidade pode levar à precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃). Neste estudo, o parâmetro pH não precisará ser ajustado, por apresentar-se próximo da neutralidade (pH= 7,05), fato que representa uma economia de custo com reagentes e baixo potencial de incrustação e corrosão.

Embora as pressões de operação utilizadas neste trabalho, no sistema de OI, apresentem valores reduzidos se comparados aos indicados na literatura (Tabela 8), a pressão de 10 bar não foi suficiente para enquadrar o parâmetro condutividade elétrica para o reúso (Tabela 25). Para o sistema de OI a pressão ideal de operação seria 15 bar.

O parâmetro COD apresenta uma redução média acima de 90% considerando as três pressões médias trabalhadas. Bunani et al. (2015) reportam rejeições médias de COT de 76,4% e 69,7% para membranas sob 10 bar de pressão e 84,5% para membranas sob 20 bar de pressão.

Sert et al. (2017) obtiveram uma média de rejeição de íons monovalentes e bivalentes de 94% em sistemas de OI, sob pressão de 10 bar e uma redução de 90,5% de COT e 98,5% de sílica.

Yu et al. (2013) aplicaram tratamento por membranas para efluentes oriundos de torres de resfriamento com concentrações de Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, SiO₂, SO₄²⁻ de 399 mg/L, 116 mg/L, 578 mg/L, 96 mg/L, 2341 mg/L, respectivamente, e obtiveram remoções de sais de cerca de 99,9%.

Wang, Fan e Wang (2006) aplicaram a filtração por OI (sob 8 bar de pressão) em efluente de torre de resfriamento pré-tratado e alcançaram remoções de 99,4%, 99,5% e 99,5% para Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , respectivamente e 99,3% para o parâmetro condutividade.

O presente trabalho atingiu percentuais de remoção do parâmetro condutividade de aproximadamente 76,4%, 85% e 92,8%, sob a pressão de 10 bar, 15 bar e 20 bar, respectivamente. Já Bunani et al. (2015) não encontraram diferença significativa para as

pressões de 10 bar e 20 bar no sistema de OI, com relação à eficiência de rejeição do parâmetro condutividade elétrica, no tratamento secundário de resíduo de indústria agrícola, mas apresentaram uma rejeição de íons de 95,5% (10 bar) e 88,5% (20bar), e remoção de COT máxima de 76,4% para 10 bar e 84,5% para 20 bar.

Xiong et al. (2017) reportam uma taxa de recuperação de 75,8% para OI e obtiveram remoções acima de 99% para Ca^{2+} e SO_4^{2-} , respectivamente, e remoção de 94,7% para Cl^- .

5.6 Análise de custos

As propostas de tratamento foram submetidas a uma análise de viabilidade econômica, no intuito de avaliar o potencial para implementação.

Para a instalação do sistema de OI e NF, a empresa solicitou orçamento junto a um fornecedor de referência, na região e optou pelo contrato de aluguel do sistema de OI, que apresenta custo de implementação de R\$ 450.000,00/mês durante 5 anos (período vigente do contrato). O valor considera o pré-tratamento por UF, a implementação do sistema de OI ou de NF, com membranas para ambos os processos, limpeza química e mão-de-obra para a fase de comissionamento e treinamento da equipe.

O custo da disponibilidade da água para a usina é de R\$ 4,20/m³ já o custo para o descarte de efluente é de R\$ 5,94/m³. A energia elétrica consumida por equipamentos é produzida pela própria usina, logo, o custo da energia não é contabilizado.

A Tabela 36 apresenta, de forma comparativa, os valores referentes a economia alcançada com a aplicação dos processos de filtração por nanofiltração e osmose inversa.

| Tabela 36: Comparativo de custos para NF e OI. | | | | | | |
|--|---------------------------------|----|----------------------------------|---------------------------------|------|----------------------------------|
| | Nanofiltração | | | Osmose inversa | | |
| | Redução do volume (t/mês) | % | Redução do custo (R\$/mês) | Redução do volume (t/mês) | % | Redução do custo (R\$/mês) |
| Captação de água | 14.025,60 | 1 | 58.907,52 | 85.305,6 | 5,89 | 358.283,52 |
| Descarte de efluentes | 180.900 | 75 | 1.074.546 | 180.900 | 75 | 1.074.546 |
| Total | 194.925,60 | 76 | 1.133.453,52 | 266.205,60 | 81 | 1.432.829,52 |

Adotando-se uma média de consumo de água por dia por habitande de 200L/dia e a redução de volume total ao final de um mês, apresentada na Tabela 36, a economia total em

volume seria o suficiente para abastecer um grupo de aproximadamente 32,5 pessoas ou 44 pessoas por um mês, considerando os processos de Nanofiltração e osmose inversa, respectivamente.

A economia mensal total alcançada com redução na captação de água e na minimização do descarte de efluentes é de até R\$ 1.432.829,52, através do processo de OI. Retirando-se o custo mensal destinado ao aluguel do sistema de OI (R\$ 450.000,00), o saldo mensal final é positivo e da ordem de R\$ 982.829,52.

Ao considerar o custo do investimento total, pelo período de 5 anos do contrato de aluguel (R\$27.000.000,00) e o saldo mensal positivo (R\$ 982.829,52), estima-se que o tratamento levará aproximadamente 19 meses para superar o capital investido na implementação. Desta forma torna-se evidente que a proposta de tratamento é não só tecnicamente viável, como também economicamente viável.

A redução na captação de água foi de 2010 t/h para 1990,52 t/h e 1891,52 t/h para os cenários de nanofiltração e osmose inversa, respectivamente. A economia é representada em reais na Figura 64.



Figura 64: Redução na captação de água bruta para NF e OI.

O descarte de efluentes é considerado o mesmo para ambos os processos, uma vez que, considera-se que todo o efluente será tratado, independente de seu uso ou armazenagem. Para este caso, a economia atinge percentuais de 75%, mesmo percentual do volume reutilizado do efluente. Soma-se a economia gerada pela redução do descarte de efluente, o fato de que o contrato para descarte é feito a partir de um volume fixo e com a redução do volume de efluente

produzido (251,25 t/h), a periodicidade do descarte será maior, o que reduz ainda mais esse custo.

O volume excedente de efluente tratado (132,77 t/h) pode ter outros usos, como ser acrescido no abastecimento para reduzir a quantidade de ciclos de concentração, sobrecarregando menos o sistema ou até mesmo ser estocada para períodos de maior escassez.

Altman et al. (2012) trataram o efluente de sistemas de resfriamento através de filtração por membranas com o objetivo de reduzir o volume da captação de água limpa, e obtiveram uma redução de 16% na captação de água bruta e 49% no descarte de resíduos.

Fan, Klemes e Liu (2019) reportam reduções de 3,1% no custo anual em relação a captação de água limpa utilizando programação matemática para casos com múltiplos contaminantes com processo de regeneração associado.

6. Conclusões

O estudo realizado revelou que os resultados apresentados por meio da simulação podem ser reproduzidos em laboratório. Além disso, a metodologia proposta para a verificação da aplicação adequada do método revelou que o uso de dados médios são representativos para casos de correntes com múltiplos contaminantes.

A análise de sensibilidade revelou uma variação inferior a 10% no consumo mínimo total de água na comparação entre cenários utilizando concentrações de contaminantes mínimas e médias, o que significa a representatividade dos dados médios de concentração e respalda seu uso.

A aplicação do método DFA revelou que as correntes hídricas não podem ser reutilizadas de forma direta na usina. E, de acordo com a localização da usina e a situação de escassez hídrica atual, o cenário onde seria tratado todo o volume de efluente produzido pode ser uma alternativa vantajosa, uma vez que existem duas alternativas para o volume de efluente tratado que excede a necessidade do processo: (1) encaminhamento para um uso menos nobre ou (2) armazenamento para uso posterior. Neste último caso, o efluente poderia ser utilizado em períodos de racionamento, quando a tarifa cobrada pela captação de água limpa pode sofrer acréscimo.

A análise do parâmetro pH demonstrou que, mesmo após a mistura das correntes, o pH da corrente Ponto B permanece próximo da neutralidade, o que viabiliza os processos de filtração por membranas.

Os resultados dos testes de ultrafiltração revelaram que a melhor condição de operação é de 2,5 bar, com redução de 63% (2,03) do IDS₁₅ e aproximadamente 43% (24,74 mg/L) do COD. Para os tratamentos de OI e NF, os resultados sugerem que a alternativa mais promissora é a implementação de um sistema de OI, por apresentar um melhor desempenho na remoção média dos contaminantes sílica, cálcio, cloreto, sulfato e magnésio (99%) e operar sob pressão de 15 bar, enquanto para atingir resultados semelhantes, o sistema de NF precisa operar sob pressão de 20 bar para alcançar remoções médias de concentração de contaminantes de 98%.

O tratamento de osmose inversa apresenta uma maior redução na captação de água bruta (5,89% ou 118,39 t/h) se comparado a nanofiltração (0,97% ou 19,49 t/h), sendo assim mais vantajoso. Ambos os processos proporcionam uma redução de 75% (251,25 t/h) no volume de efluente a ser descartado. Estima-se que o retorno dos gastos com investimento será finalizado em aproximadamente 19 meses.

O estudo do alinhamento de correntes no gerenciamento do uso da água em processos industriais, demonstrou vantagens pelo uso de uma ferramenta de fácil manipulação e implementação, fornecendo alternativas, as quais podem abranger diversas situações de operação. As metodologias de verificação implementadas trouxeram mais segurança para a execução de um método já consolidado, além de proporcionar uma nova leitura para o período de dados analisado. Com relação aos testes realizados em laboratório, foi comprovado que a ferramenta é capaz de simular dados próximos aos encontrados em escala de bancada, e os tratamentos propostos foram eficientes do ponto de vista econômico e ambiental. Assim, espera-se que os resultados deste estudo permitam aprimorar e flexibilizar a aplicação de um modelo de gerenciamento sustentável do uso racional da água em processos industriais.

7. Considerações e sugestões para trabalhos futuros

É fundamental, que mantendo a escassez hídrica como prioridade, novas pesquisas investiguem:

- a variação e influência dos índices de estabilidade da água;
- a otimização de condições de operação dos sistemas, para reduzir gastos energéticos;
- a avaliação do potencial poluente quanto aos impactos do descarte;
- a aplicação do efluente de esgoto sanitário tratado como fonte de alimentação;
- a otimização de sistemas de tratamento final de efluentes, como por exemplo a partir do uso de ferramentas como o Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE), complementar ao método DFA e, capaz de gerar a menor vazão de efluente para tratamento com a maior concentração de contaminantes possível;
- a sistematização da metodologia adotada para a regeneração;
- o estudo de viabilidade econômica aprofundado e com ênfase na eficiência energética.

8. Referências

ABERS, R. N.; KECK, M. E. Muddy waters: the political construction of deliberative river basin governance in Brazil. **International Journal of Urban and Regional Research**. v. 30, p. 601–622, 2006.

ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; TEVA, F.; LEAL, A. I. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 264–272, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil**. Brasília, 432p., 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Conjuntura Recursos Hídricos Brasil 2018**. Ministério do Meio Ambiente, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. Brasília, 72p., 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3ª ed. Brasília, 236p., 2008.

AL-GOUTHI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering.** v. 28, p. 222-239, 2019.

AL MANUN, M. A.; BHATTACHARJEE, S.; PERNITSKY, D.; SADRZADEH, M. Colloidal Fouling of Nanofiltration Membranes: development of a standard operating procedure. **Membranes**. v. 7, p. 1-19, 2017.

AL MANUN, M. A.; BHATTACHARJEE, S.; PERNITSKY, D.; SADRZADEH, M. Colloidal Fouling of Nanofiltration Membranes: development of a standard operating procedure. **Membranes**. v. 7, p. 1-19, 2017.

ALTMAN, S. J.; JENSEN, R. P.; CAPPELLE, M. A.; SANCHEZ, A. L.; EVERETT, R. L.; ANDERSON JR, H. L.; Mc GRATH, L. K. Membrane treatment of side-stream cooling tower water for reduction of water usage. **Desalination**. v. 285, p. 177 – 183, 2012.

ALVES, T. L. Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação. Tese de doutorado, 210f. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. PUC-Rio, 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edição, New York, USA, 1504p., 2017.

AMOUHA, M. A.; BIDHENDI, G. R. N.; HOOSHYARI, B. Nanofiltration efficiency in nitrate removal from groundwater: A semi-industrial case study. **2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications.** Singapore v. 17, p. 232-236, 2011.

ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**. v. 452, p. 159-195, 2019.

AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; DHAHBI, M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. **Desalination**. v. 297, p. 87-96, 2012.

ARAÚJO, R. S.; ALVES, M. G.; MELO, M. T. C.; CHRISPIM, Z. M. P.; MENDES, M. P.; SILVA JÚNIOR, G. C. Water resource management: A comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. **Science of the Total Environment**. v. 511, p. 815-828, 2015.

AREVALO, J.; SANDIN, R.; KENNEDY, M. D.; SALINAS RODRIGUEZ, S. G.; ROGALLA, F.; MONSALVO, V. M. Membrane-based pretreatment to mitigate variations in desalination plants. **Water Science & Technology**. v. 77, p. 2858-2866, 2018.

ARTO, I.; ANDREONI, V.; RUEDA-CANTUCHE, J. M. Global use of water resources: A multiregional analysis of water use, water footprint and water trade balance. **Water Resources and Economics**. v. 15, p. 1-14, 2016.

ASANO, T.; LEVINE, A. D. Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present and future. **Water Science and Technology**, v. 33, p. 10-11, 1996.

ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ H. L. Water reuse: issues technologies and aplications. 1st ed. Metcalf & Edd/ACOM, USA, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 13.696 de 1997: Tanques sépticos - **Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto construção e operação**. Rio de Janeiro.

ASTM D4189-07 - **Standard test Method for Silt Density Index (SDI) of water**. American Society for Testing and Materials International. USA, 2007.

BADR, L.; BOARDMAN, G.; ASCE, F.; BIGGER, J. Review of water use in U.S. thermoelectric power plants. **Journal of Energy Engineering**. v. 138, p. 246-257, 2012.

BADRUZZAMAN, M.; VOUTCHKOV, N.; WEINRICH, L. A.; JACANGELO, J. G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review. **Desalination**, v. 449, p. 78-91, 2019.

BAE, H.; KIM, H.; JEONG, S.; LEE, S. Changes in the relative abundance of biofilm-forming bacteria by conventional sand-filtration and microfiltration as pretreatments for seawater reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 273, p. 258–266, 2011.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computational Chemical Engineering**. v. 24, p. 2093-2113, 2000.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**, 3rd ed. Wiley Publisher, California, USA, 590p., 2012.

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reúso de água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**. Dissertação de Mestrado, 268f. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

BARBOSA, M. C.; ALAM, K.; MUSHTAQ, S. Water policy implementation in the state of São Paulo, Brazil: Key challenges and opportunities. **Environmental Science & Policy**. v. 60, p. 11-18, 2016.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E. Membrane Technology: Latest Applications in the Refinery and Petrochemical Field. In: Enrico & G. Lidietta (Eds.), **Comprehensive Membrane Science and Engineering**, chapter 4.08, p. 211-239, Oxford: Elsevier, 2010.

BRASIL, Balanço energético nacional. Brasília. Ministério de Minas e Energia, 292p., 2018.

BRASIL. **Decreto n° 24.643,** de 10 de julho de 1934. Decreta o Código de Águas. Decreta o Código de Águas.

BRASIL. Presidência da República. **Lei n° 6.938**, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.

BRASIL. Presidência da República. Lei Nº 9.433, de 8 de Janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, entre outras providências.

BRASIL. Pesidência da República. **Lei Federal n° 9.984,** de 17 de julho de 2000. Dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas – ANA, entidade federal de implementação da política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências.

BRASIL. **Resolução nº 54/05**. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direito não potável de água, e dá outras providências. Brasília, 28 de novembro de 2005. Publicada em 9 de março de 2006.

BRASIL. **Resolução nº 58/06**. Aprova o Plano Nacional de Recursos Hídricos, e dá outras providências. Brasília, 30 de janeiro de 2006.

BRASIL. **Resolução nº 121/10**. Dispõe sobre a divulgação de dados processuais eletrônicos na rede mundial de computadores, expedição de certidões judiciais e dá outras providências. Brasília, p. 4-6, 11 de outubro de 2010.

BRASIL. **Resolução nº 135/11**. Dispõe sobre a uniformização de normas relativas ao procedimento administrativo disciplinar aplicável aos magistrados, acerca do rito e das penalidades, e dá outras providências. Brasília, p. 2-5, 15 de julho de 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, 17 março 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, maio de 2011.

BRAUN, G.; HATER, W.; KOLK, C.; DUPOIRON, C.; HARRER, T.; GÖTZ, T.; Investigations of silica scaling on reverse osmosis membranes. **Desalination**. v. 250, p. 982-984, 2010.

BROWN, L. R. The new geopolitics of food foreign policy. California Department of Water Resources. Notice to State Water Project Contractors. **State Water Project Analyst's Office**, v. 4, p. 1 - 11, 2011.

BUENO, M. Z.; CORAL, L. A.; SENS, M. L.; LAPOLLI, F. R. Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v. 21, p. 447-458, 2016.

BUNANI, S.; YÖRÜKÕGLU, E.; YÜKSEL, U.; KABAY, N.; YÜKSEL, M.; SERT, G. Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation, **Desalination**, v. 364, p. 68–74, 2015.

CALIXTO, E. E. S.; QUARESMA, A. C. L.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Water sources diagram in multiple contaminant industrial case studies: adoption of a decomposition approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 54, p.10040 – 10053, 2015.

CARBONELL-ALCAINA, C.; ÁLVAREZ-BLANCO, S.; BÉS-PÍA, M. A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; PASTOR-ALCAÑIZ, L. Ultrafiltration of residual fermentation brines from the production of table olives at different operating conditions. **Journal of Cleaner Production**. v. 189, p. 662-672, 2018.

CARVALHO, D. D.; MACHADO, B. J. F. Reúso de efluentes em torres de resfriamento - estudo conceitual: Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. Acta Scientiarum Technology, v. 32, n. 3, p. 295-302, 2010.

CASTRO, P.; MATOS, H.; FERNANDES, M. C.; NUNES, C. P. Improvements for massexchange networks design. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 11, p. 1649-1665, 1999.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH M. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments - A Review. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1, p. 70–87, 2006.

CHIEN, S. H.; CHOWDHURY, I.; HSIEH, M. K.; LI, H.; DZOMBAK, D. A.; VIDIC, R. D. Control of biological growth in recirculating cooling systems using treated secondary effluent as make up water with monochloramine. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, p. 6508-6518, 2012.

COSTA, A. C. M. Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações. Tese de Doutorado, 122f. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

COSTA, A. R.; BUSSON, B. O.; CARNEIRO, B. A.; LIMA, C. W. S.; OLIVEIRA FILHO, E. R.; NETO, F. T. G. L. V.; NASCIMENTO, J. W. F.; LIMA, M. A. F. B.; CARVALHO, P. C. M.; MARSYLLE, P. A. M.; DIAS, P. H. F.; ARAÚJO, P. H. M.; LOPES, R. M.; SOUZA, W. F. Análise da sustentabilidade da geração de eletricidade do Ceará. **Revista Tecnologia**. v.39, n.1, p. 1-17, 2018.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment: principles and design**. John Wiley & amp; Sons, 3rd ed. USA, 1901 p., 2012.

DANTAS, E. **Tratamento de água de refrigeração e caldeiras**. 2ª ed. Ecolab Química LTDA, p. 123-237, Rio de Janeiro, 1988.

DELGADO, B. E. P. C. **Síntese de sistemas de regeneração e tratamento final de efluentes**. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 451f. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

DENG, C.; FENG, X. Optimal water network with zero wastewater discharge in an alumina plant. **WSEAS Transactions on Environment and Development- 4th.** Cambridge, UK. v. 5, n. 1, p. 146–156, 2009.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. Dissertação de Mestrado, 104f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-Departamento de Engenharia Química/UFRS, Porto Alegre, 2010.

EBRAHIM, S. Cleaning and regeneration of membranes in desalination and wastewater applications: state-of-the-art. **Desalination**, v. 96, n. 1-3, p. 225-238, 1994.

EDZWALD, J. K. Water quality & treatment: a handbook on drinking water. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

EL-HAWAGI, M. M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of mass exchanger networks. AICHE Journal. v. 35, n. 8, p. 1233-1244, 1989.

EPA-Environmental Protection Agency. **Guidelines for water reuse**. Washington, D.C., USA, 2004.

EPA-Environmental Protection Agency. **Guidelines for water reuse**. Washington, D.C., USA, 2012.

FAN XIAO-YAN; KLEMES, J. J.; JIA, X.; LIU, ZHI-YONG. An interative method for desing of total water networks with multiple contaminants. **Journal of Cleaner Production**. v. 240, p. 1-9, 2019.

FANE, A. G.; WANG, R.; JIA, Y. Membrane technology: past, present, and future. In: WANG, L. K.; CHEN, J. P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N. K. (Eds.). **Membrane and Desalination Technologies**. Handbook of Environmental Engineering, vol. 13, New York, USA. Humana Press, 2011.

FARAHANI, M. H. D. A.; BORGHEI, S. M.; VATANPOUR, V. Recovery of cooling tower blowdown water for reuse: the investigation of different types of pretreatment prior nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 188-199, 2016.

FEELEY, T. J.; SKONE, T. J.; STLEGEL, G. J.; MC NEMAR, L. A.; NEMETH, M.; SCHIMMOLLER, B.; MURPH, J. T.; MANFREDO, L. Water: a critical resource in the thermoelectric power industry. **Energy**, v. 33, p. 1–11, 2008.

FERRAZ, R. C. **Avaliação de sistema alternativo de proteção contra corrosão em circuito de água de refrigeração**. Dissertação de Mestrado, 85f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

FLYNN, D. J. **The Nalco water handbook**. Nalco Company, 3rd ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education. 1280p., 2009.

FOUREAUX, A. F. S.; REIS, E. O.; LEBRON, Y.; MOREIRA, V.; SANTOS, L. V.; AMARAL, L. S.; LANGE, L. C. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water

by nanofiltration and reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**. v. 212, p. 171-179, 2019.

FRANCISCO, F. S.; BAGAJEWICZ, M. J.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Extension of the water sources diagram method to systems with simultaneous fixed flowrate and fixed load processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 752 – 772, 2015.

FRANCISCO, F. S.; MIRRE, R. C.; CALIXTO, E. E. S.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Water sources diagram method in systems with multiple contaminants in fixed flowrate and fixed load processes. **Journal of Cleaner Production**. v. 172, p. 3186-3200, 2018.

FRICK, J. M.; FÉRIS, L. A.; TESSARO, I. C. Evaluation of pretreatments for a blowdown stream to feed a filtration system with discarded reverse osmosis membranes. **Desalination**. v. 341, p. 126-134, 2014.

GABELICH, C. J.; YUN, T. I.; COFFEY, B. M. Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration. **Dessalination**, v. 154, p. 207-223, 2003.

GARCIA, X.; PARGAMENT, D. Reusing wastewater to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decision-making. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 101, p. 154-166, 2015.

GARDONI, D.; CATENACCI, A.; ANTONELLI, M. Reuse of process water in a waste-toenergy plant: An Italian case of study. **Waste Management**. v. 46, p. 196-202, 2015.

GENTIL, V. Corrosão. 5ª ed. Editora LTC. Rio de Janeiro. 370p., 2007.

GIACOMIN, G. S.; OHNUMA JR, A. A. Estimativa da pegada hídrica de um grupo de alunos de uma instituição de ensino superior. **Revista Internacional de Ciências**. v. 7, p. 49-63, 2017.

GOMES, J. F. S. **Procedimento para minimização de efluentes aquosos**. Dissertação de Mestrado, 230f. Escola de Química/ UFRJ. Rio de Janeiro, 2002.

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, R. K. A dessalinização térmica como alternativa para abastecimento de água: estudo da técnica de dessalinização térmica e avaliação econômica preliminar. Dissertação de Mestrado, 108f. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2011.

GOMES, J. F. S.; MIRRE, R. C.; DELGADO, B. E. P. C.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Water sources diagram in multiple contaminant processes: maximum reuse. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 1667–1677, 2013.

GUDE, V. G. Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 45, p. 52-68, 2015.

GUIMARÃES, T. M. **Processo H₂O₂/UV seguido de osmose inversa para remoção de carbono orgânico dissolvido residual de efluente de refinaria de petróleo visando ao reúso**. Dissertação de Mestrado, 131f – Programa de Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1ª ed., Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda. 119p., 2006.

HANSEN, E.; RODRIGUES, M. A. S.; AQUIM, P. M. Wastewater reuse in a cascade based system of a petrochemical industry for the replacement of losses in cooling towers. **Journal of Environmental Management**. v. 181, p. 157-162, 2016.

HERZBERG, M.; ELIMELECH, M. Biofouling of reverse osmosis membrane: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. **Journal of Membrane Science.** v. 295, p. 11-20, 2007.

HESPANHOL, I. Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. **Revista Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, n. especial, 2003.

HOEK, E. M. V.; KIM, A. S.; ELIMELECH, M. Influence of crossflow membrane filter geometry and shear rate on colloidal fouling in reverse osmosis and nanofiltration separations. **Environmental Engineering Science**, v. 19, n. 6, 2002.

HOEKSTRA, A. Y.; HUNG, P. Q. Virtual water trade: a quantification of virtual water flows between nations in relation to international crop trade. UNESCO-IHE, Delft, The Netherlands. **Value of Water Research Report Series**, n. 11, 2002.

HOEKSTRA, A. Y. The global dimension of water governance: why the river basin approach is no longer sufficient and why cooperative action at global level is needed. **Water Research**, v. 3, p. 21-46, 2011.

IMMICH, A. P. S.; GUSATTI, M.; MELLO, J. M. M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; PESSOA, F. L. P.; SOUZA, A. A. U. Application of the water source diagram (WSD) procedure to water use minimization in batch process. **European Congress of Chemical Engineering-6**, Copenhagen, Dinamarca, 2007.

INTO, M.; JÖNSSON, A.S.; LENGDÉN, G. Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis. **Journal of Membrane Science.** v. 242, p. 21–25, 2004.

JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A. S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 79-87, 1995.

PRATA, J. E.; SIMÕES-MOREIRA, J. R. Water recovery potential from flue gases from natural gas and coalfired thermal power plants: A Brazilian case study. **Energy**. v. 186. p. 1-9. 2019.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. Membranes for industrial wastewater recovery and re-use. 1st ed. Elsevier. 308p., 2003.

KARTHICK, R.; KUMARAPRASAD, G.; SRUTI, B. Hybrid optimization approach for water allocation and mass exchange network. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 11, p. 783-792, 2010.

KENNY, J. F.; BARBER, N. L.; HUTSON, S. S.; LINSEY, K. S.; LOVELACE, J. K.; MAUPIN, M. A. Estimated use of water in the United States in 2005. United States Geological Survey (USGS). Virginia, USA, 52p., 2009.

KIM, S. L.; PAUL CHEN, J.; TING, Y. P. Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 29, n. 2, p. 171-179, 2002.

KOEMAN-STEIN, N. E.; CREUSEN, R. J. M.; ZIJLSTRA, M.; GROOT, C. K.; VAN DEN BROEK, W. B. P. Membrane distillation of industrial cooling tower blowdown water. **Water Resources and Industry**. v. 14, p. 11-17, 2016.

KOO, C. H.; MOHAMMAD, A. W.; SUJÁ, F. Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmosis membranes – A case study. **Desalination**, v. 271, p. 178-186, 2011.

KUMARAPRASAD, G.; MUTHUKUMAR, K. Design of mass exchange network and effluent distribution system for effective water management. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 17, p. 1580-1593, 2009.

KUO, W.; SMITH, R. Designing for the interactions between water-use and effluent treatment. **Transactions of International Chemical Engineering.** v.76, n. 3, p. 287-301, 1998.

LAUTENSCHLAGER, S. R.; FERREIRA FILHO, S. S.; PEREIRA, O. Modelação matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n. 2, p. 215-222, 2009.

LEE U.; CHOU.; J XU H.; CARLSON D.; VENKATESH A.; SHUSTER E.; SKONE TJ.; WANG M. Regional and seasonal water stress analysis of United States thermoelectricity, **Journal of Cleaner Production.** In press. 2020.

LEIVAS, J. F.; ANDRADE, R. G.; VICTORIA, D. C.; TORRESAN, F. E.; BOLFE, E. L. Monitoramento da seca 2011/2012 no Nordeste brasileiro a partir do satélite SPOT-Vegetation e TRMM. **Engenharia na Agricultura**, v. 22, p. 211-221, 2014.

LEVERENZ, H. L.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. Direct potable reuse: a future imperative. Journal of Water Reuse and Desalinization, v. 1, n. 1, p 2-10, 2011.

LI, Y.; GUAN, J.; A stepwise optimal design of water netwok. Chinese Journal of Chemical Engineering. v. 24, p. 787-794, 2016.

LI, AI-HONG.; YANG, YU-ZHENG.;LIU, ZHI-YONG. Analysis of water-using networks with multiple contaminants inolving regeneration recycling. **Chemical Engineering Science**. v. 134, p. 44-56, 2015.

LIMA, M. T. S. L.; SOUZA, M. C. Discorrendo sobre o uso das termelétricas no Brasil. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**. Edição Especial UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, v. 37 p. 17–23, 2014.

LIMA, E. P. C. Água e indústria: experiências e desafios. 1ª ed. Editora Infinita imagem. Brasília, 119p., 2018.

LINHOFF, B; HINDMARSH, E. The Pinch design method for heat exchanger networks. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 5, p. 745-763, 1983.

LIU, T.; ZHOU, H.; GRAHAM, N.; LIAN, Y.; YU, W.; SUN, K. The antifouling performance of an ultrafiltration membrane with predeposited carbon nanofiber layers for water treatment. **Journal of Membrane Science.** v. 557, p. 87-95, 2018.

LÖWENBERG, J.; BAUM, J. A.; ZIMMERMANN, YANNICK-SERGE; GROOT, C.; VAN DEN BROEK, W.; WINTGENS, T. Comparison of pre-treatment technologies towards improving reverse osmosis desalination of cooling tower blowdown. **Desalination**. v. 357, p. 140-149, 2015.

MANCUSO, P. C. S. **Reúso de água para torres de resfriamento**. São Paulo: Biblioteca Virtual da USP, 18p., 2001.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. Reúso de água. 1ª. ed. São Paulo: Manole, 579p., 2003.

MARQUES, S. V. Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – estudos de casos. Dissertação de Mestrado, 212f. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

MARQUES, S. V.; DELGADO, B. E. P. C.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Reuse of water in the pulp and paper industry using the water source diagram as tool. In: **International Conference on Safety & Environment in Process Industry**, v. 3, p. 11-14, Roma, 2008.

MASSE, L.; MASSÉ, D. I.; PELLERIN, Y. The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. **Biosystems Engineering**, v.98, p. 371-380. 2007.
MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reúso como ferramenta para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria – estudo de caso da KODAK brasileira**. Tese de Doutorado, 367f. EPUSP, São Paulo, 2002.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Água na indústria: uso racional e reúso. 1ª ed. Oficina de Textos, São Paulo, 144p., 2005.

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. WSD as a sustainable tool for the CP practices: water/wastewater minimization in industrial processes. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2009.

MIRRE, R. C.; FERREIRA, S. C. L.; DIAS, A. R.; PESSOA, F. L. P. Conservação e reúso de águas usando o método Diagrama de Fontes de Água para processos em batelada: estudo de casos. **Ambi-Água**, Taubaté, v.7, n.1, p. 182-203, 2012.

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. **Reúso de água em processos químicos:** modelo integrado para gerenciamento sustentável. 1^a ed. Ed. Appris. Curitiba, 249p., 2015.

MOHAMMAD, A. W.; TEOW, W. L.; Y. H.; ANG, Y. H.; CHUNG, D. L.; OATLEY-RADCLIFFE.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects, **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MONNOT, M.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: impact on water quality and UF fouling, **Desalination**. v. 383, p. 1–11, 2016.

MONTEIRO, J.P.; MAGRINI, A.; SZKLO, A.S.; NUNES, R.T.S.; Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as perspectivas de reúso. Anais do 12° Congresso Acadêmico sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro (CADMA), Rio de Janeiro, p. 1-12, 2004.

MOURA, J. M. L. N.; RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos. **Química Nova**, v. 30, nº 4, p. 965-969, 2007.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.** 2nd ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 584p., 1996.

MUSTAFA, G. S. **Operações unitárias da indústria química**. 1^a ed. UNIFACS, Salvador, 176p., 2008.

NAICE, F. P. **Automatização do diagrama de fontes de água**. Dissertação de Mestrado, 90f. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

NASCIMENTO, J. F. Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reúso. Dissertação de Mestrado, 115f. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.

NASCIMENTO, M. A. R.; LORA, E. E. S. Geração termelétrica. 1ª ed. Ed. Interciência. v. 1, 1296p., 2004.

NITERÓI, Lei nº 2856/2011. Institui mecanismos de estímulo à instalação de sistema de coleta e reutilização de águas servidas em edificações públicas e privadas. 26 de julho de 2011.

NORBERG, D.; HONG, S.; TAYLOR, J.; ZHAO, Y. Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes. **Desalination**, v. 202 p. 45–52, 2007.

OLIVEIRA, D. E. **Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas.** Dissertação de mestrado, 119f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFRJ. Rio de Janeiro, 2007.

PEREIRA, C. A., **Tratamentos físico-químicos de águas (I)**, Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Resende, RJ, 2001.

PETROBRAS. Acervo de Infográficos, 2019.

PRATA, J. E.; SIMÕES-MOREIRA, J. R. Estimation of water recovery from thermoelectric power plants flue gases. Proceedings of Ecos 2017 - The 30th International conference on eficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems. United States of America, 2017.

QUEVEDO, N.; SANZ, J.; OCEAN, C.; LOBO, A.; TEMPRANO, J.; TEJERO, I. Reverse osmosis pretreatment alternatives: demonstration plant in the seawater desalination plant in Carboneras, Spain. **Desalination.** v. 265, p. 229–236, 2011.

ROSA, D. F. Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reúso da purga de torres de resfriamento. Dissertação de mestrado, 134f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ROSEGRANT, M.; CAI, X.; CLINE, S. World water and food to 2025: dealing with scarcity. International Food Policy Research Institute, Washington DC, USA, 322p., 2002.

SAVELSKI, M.; BAGAJEWICZ, M. On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants. **Chemical Engeneering Science**, v. 58, p. 5349-5362, 2003.

SANTOS, T. N. Avaliação de pré-tratamentos à nanofiltração em unidades removedoras de sulfato da água do mar. Tese de Doutorado, EPQB, 179f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

SANTOYO, A.B., CARRASCO, J.L.G., GÓMEZ, E.G. Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. **Desalination.** v. 155, p. 101-108, 2003.

SAWYER, A. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. 3rd ed. New York, USA. McGraw-Hill International Editions, 532p., 1978.

SCHMELING, N.; KONIETZNY, R.; SIEFFERT, D.; RÖLLING, P.; STAUDT, C. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 6, p. 789-800, 2010.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1.ed. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 234p., 2001.

SCOTT, K. Handbook of Industrial Membrane. 1st ed. UK. Elsevier Advanced Technology, 945 p., 1995.

SERT, G.; BUNANI, S.; YÖRÜKOGLU, E.; KABAY, N.; EGEMEN, O.; ARDA, M.; YÜKSEL, M. Performances of some NF and RO membranes for desalination of MBRtreated wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. v. 16, p. 193-198, 2017.

SHEIKHOLEISLAM, R.; AL-MUTAZ, I.S.; KOO, T.; YOUNG, A. Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling. **Desalination**, v. 139, p. 83-95, 2001.

SHIRAZI, M. M. A.; KARGARI, A.; SHIRAZI, M. J. A. Direct contact membrane distillation for seawater desalination. **Desalination Water Treatment**, v. 49, p. 368–375, 2012.

SILVA, F. P. T.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Multiple contaminants water network synthesis: a heuristic procedure. **4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**, Santa Fé, Argentina, 2001.

SILVA, A. K. P.; FLORES, L. C.; GALDEANO, M. M.; TRINDADE DO VAL, P. **Reúso de água e suas implicações jurídicas**. 1^a. ed. São Paulo. Ed. Navegar, 111p., 2003.

SINGH, R. Hybrid Membrane Systems for Water Purification: technology, systems design and operation. Colorado, USA. Elsevier Science. 384p., 2005.

SOUTHARD, M. Z.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 9th ed. New York, USA. McGraw Hill Education. 2400p., 2018.

SOUZA, E.A., Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração. Dissertação de Mestrado, 114f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

STELLING, R. J. **Síntese combinada de rede de equipamentos de transferência de massa e de trocadores de calor**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

TATEOKA, M. S. S. **Tratamento de água de abastecimento por nanofiltração e osmose inversa para remoção dos carbamatos: carbaril, carbofurano e metomil**. Dissertação de mestrado, 123f. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2014.

TOLMASQUIM, M. T. Geração de Energia Elétrica no Brasil, 1^a ed. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 198p., 2005.

TRAGARDH, G. Membrane cleaning. Desalination, v. 71, n. 3, p. 325-335, 1989.

TCHOBANOGLOUS, G.; STENSEL, H. D.; TSUCHIHASHI, R.; BURTON, F.; ABU-ORF, M.; BOWDEN, G.; PFRANG, W. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5^a ed., AMGH Editora, 2008p., 2016.

ULSON DE SOUZA, A.A.; FORGIARINI, E.; BRANDÃO, H. L.; XAVIER, M. F.; PESSOA, F.L.P.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. 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.

ULSON DE SOUZA, A.A.; MELO, A.R.; PESSOA, F.L.P.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. 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.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; XAVIER, M. F.; SILVA, A.; ULSON DE SOUZA, A. A. Water reuse and wastewater minimization in chemical industries using differentiated regeneration of contaminants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 7428-7436, 2011.

UNESCO. Water: a shared responsibility. The United Nations, World Water Development Report 2. Paris. UN-WATER/WWAP/2006/3, 2006.

VAN LIMPT, B.; VAN DER WAL, A. Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization. **Desalination**. v. 342, p. 148 – 155, 2014.

VAN DER BRUGGEN B.; MANTTARI M.; NYSTRÖM M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 251-263, 2008.

VEIGA, A. A. **Estudo do efeito biocida do cloro e do peróxido de hidrogênio em sistemas de resfriamento com reúso de efluente como água de reposição**. Tese de doutorado, 286f. Engenharia Química/UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.

VERRAN, J.; ROWE, D. L.; COLE, D.; BOYD, R. D. The use of atomic force microscope to visualize and measure wear of food contact surfaces. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 46, p. 99 - 105, 2000.

VIAL, D.; DOUSSAU, G. The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes. **Desalination**, 153, p. 141–147, 2003.

VIDAL, C. M. S. Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguido de tanque de aeração. Tese de doutorado, 213f. Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, SP, 2006.

VIGNESWARAN, S.; SATHANANTHAN, S.; SHON, H. K.; KANDASAMY, J.; VISVANATHAN, C. Delineation of Membrane Process. In: **Membrane technology and environmental applications**. American Society of Civil Engineers, p 45-58, 2012.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias** – **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3^a ed., v.1. Minas Gerais. UFMG, 470p., 2005.

VOROSMARTY, C. J.; GREEN, P.; SALISBURY, J.; LAMMERS, R. B. Global water resources: vulnerability from climate change and population growth, **Science**, v. 289, p. 284–288, 2000.

WANG, Y. P.; SMITH, R. Wastewater minimization. Chemical Engineering Science. v. 49, n. 7, p. 981-1006, 1994a.

WANG, Y. P.; SMITH, R. Design of distributed effluent treatment systems. Chemical Engineering Science, v. 49, n. 18, p. 3127-3145, 1994b.

WANG, Y. P.; SMITH, R. Wastewater minimization with flowrate constrains. Chemical Engineering Research & Design, v. 73, n. 8, p. 889-904, 1995.

WANG, Z.; FAN, Z.; XIE, L.; WANG, S. Study of integrated membrane systems for the treatment of wastewater from cooling towers. **Desalination**, v. 191, p. 117-124, 2006.

WANG, F. H.; HAO, H. T.; SUN, R. F.; LI, S. Y.; HAN, R. M.; PAPELIS, C.; ZHANG, Y. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. **Desalination**. v. 335, p. 64-69, 2014.

WANG, Y.; JU, L.; XU, F.; TIAN, L.; JIA, R.; SONG, W.; LI, Y.; LIU, B. Effect of a nanofiltration combined process on the treatment of high-hardness and micropolluted water. **Environmental Research.** v. 182, 2020.

WANG, Y.; LI, J.; WANG, S.; YANG, J.; QI, C.; GUO H.; LIU X.; ZHANG.; H. Operational optimization of wastewater reuse integrated energy system. **Energy**. v. 200. p. 2020.

WEBER JR, W. J.; LEBOUEF, E. J. Processes for advanced treatment of water. **Water Science Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 11-19, 1999.

WEBER, C. C.; CYBIS, L. F.; BEAL, L. L. Reúso da água como ferramenta de revitalização de uma estação de tratamento de efluentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.2, p.119-128, 2010.

WOLF, P. H.; SIVERNS, S. The new generation for reliable RO pre-treatment. In: International Conference on Desalination Costing, Limassol, 2004.

XIONG, R.; CHEN, Q.; LIU, J.; WEI, C. Experimental study on seeded precipitation assisted reverse osmosis for industrial wastewater reuse. **Journal of Water Process Engineering.** v. 20, p. 78-83, 2017.

XU, P.; DREWES, J. E.; BELLONA, C.; AMY, G.; KIM, T. U.; ADAM, M.; HEBERER, T. Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications, **Water Environmental. Resource**. v. 77, n. 1, p. 18–40, 2005.

XU, P.; DREWES, J. E.; KIM, T. –U.; BELLONA, C.; AMY, G. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. **Journal of Membrane Science**, v. 279, p. 165-175, 2006.

YANG, X.; DZIEGIELEWSKI, B. Water use by thermoelectric power plants in the United States. **Journal of The American Water Resources Association**. v. 43, p. 160-169, 2007.

YU, X.; YANG, H.; LEI, H.; SHAPIRO, A. Experimental evaluation on concentrating cooling tower blowdown water by direct contact membrane distillation. **Desalination**. v. 323, p. 134-141, 2013.

YOU, S. H.; TSENG, D. H.; GUO, G. L.; YANG, J. J. The potential for the recovery and reuse of cooling water in Taiwan. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 26, p. 53-70, 1999.

ZHANG, H.; LAMB, R.; LEWIS, J. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface - preliminary assessment of fouling behaviour. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 236-239, 2005.

ZHANG, J.; CHEN, L.; ZENG, H.; YAN, X.; SONG, X.; YANG, H.; YE, C. Pilot testing of outside in MF and UF modules used for cooling tower blowdown pretreatment of power plants. **Desalination**, v. 214, p. 287-298, 2007.

ZHANG, J.; ZENG, H.; YE, C.; CHEN. L.; YAN, X. Pilot test of UF pretreatment prior to RO for cooling tower *blowdown* reuse of power plant. **Desalination**. v. 222, p. 9-16, 2008.

ZHOU, D.; ZHU, L.; FU, Y.; ZHU, M.; XUE, L. Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies — A review. **Desalination**. v.376, p. 109-116, 2015.

9. Apêndice I

Balanços hídricos

| | Tabela 1: Valores de balanço hídrico para condição atual na termoelétrica. | | | | | | | | | | |
|--------------|--|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| corrente | | | | | | | | | | | |
| Nome da | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | B74/75 | BN | ET | Ponto | |
| corrente | | | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 55 | 55 | 55 | 50 | 10 | 10 | 50 | 50 | 150 | 285 | |
| pН | 8,38 | 8,38 | 8,38 | 8,11 | 7,81 | 8,7 | 7,03 | 7,42 | 7,53 | 7,87 | |
| Concentração | | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | | |
| Sílica | 27,75 | 27,75 | 27,75 | 2,47 | 3,35 | 4,29 | 3,4 | 5,37 | 19,63 | 20,28 | |
| Cloreto | 853,48 | 853,48 | 853,48 | 75,65 | 335,08 | 515,76 | 107,84 | 137,99 | 294,09 | 612,72 | |
| Cálcio | 62,96 | 62,96 | 62,96 | 38 | 165 | 114 | 44,33 | 11,03 | 31,99 | 554 | |
| Sulfato | 494,17 | 494,17 | 494,17 | 58,3 | 392,94 | 366,24 | 0 | 7,40 | 201,08 | 352,56 | |
| Magnésio | 136,05 | 136,05 | 136,05 | 8,13 | 5,33 | 59,73 | 16,45 | 14,45 | 36,33 | 92,88 | |
| 1337 3 1 37 | | | | | | | | | | | |

Ciclo de concentração 6

*BN – Bacia Neutralizadora

Ciclo de concentração 8,35

| Tabela 2: Valores de balanço hídrico para condição atual na termoelétrica. | | | | | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| corrente | | | | | | | | | | |
| Nome da | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | B74/75 | BN | ET | Ponto |
| corrente | | | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 55 | 55 | 55 | 50 | 10 | 10 | 50 | 50 | 150 | 285 |
| pН | 8,59 | 8,59 | 8,59 | 8,11 | 7,81 | 8,7 | 7,03 | 7,42 | 7,53 | 7,9 |
| Concentração | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | |
| Sílica | 27,26 | 27,26 | 27,26 | 2,47 | 3,35 | 4,29 | 3,4 | 5,37 | 19,63 | 20 |
| Cloreto | 1059 | 1059 | 1059 | 75,65 | 335,08 | 515,76 | 107,84 | 137,99 | 294,09 | 731,7 |
| Cálcio | 64,89 | 64,89 | 64,89 | 38 | 165 | 114 | 44,33 | 11,03 | 31,99 | 56,52 |
| Sulfato | 703,59 | 703,59 | 703,59 | 58,3 | 392,94 | 366,24 | 0 | 7,40 | 201,08 | 473,8 |
| Magnésio | 179,67 | 179,67 | 179,67 | 8,13 | 5,33 | 59,73 | 16,45 | 14,45 | 36,33 | 118,13 |

*BN – Bacia Neutralizadora

Ciclo de concentração 13,11

| | Tabela 3: Valores de balanço hídrico para condição atual na termoelétrica. | | | | | | | | | | |
|--------------|--|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| corrente | | | | | | | | | | | |
| Nome da | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | B74/75 | BN | ET | Ponto | |
| corrente | | | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 55 | 55 | 55 | 50 | 10 | 10 | 50 | 50 | 150 | 285 | |
| pН | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 6,64 | 6,41 | 6,75 | 7,03 | 7,42 | 7,53 | 7,48 | |
| Concentração | | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | | |
| Sílica | 44,26 | 44,26 | 44,26 | 2,47 | 3,35 | 4,29 | 3,4 | 5,37 | 19,63 | 29,84 | |
| Cloreto | 1342,4 | 1342,4 | 1342,4 | 75,65 | 335,08 | 515,76 | 107,84 | 137,99 | 294,09 | 895,78 | |
| Cálcio | 131,15 | 131,15 | 131,15 | 38 | 165 | 114 | 44,33 | 11,03 | 31,99 | 94,88 | |
| Sulfato | 998,6 | 998,6 | 998,6 | 58,3 | 392,94 | 366,24 | 0 | 7,40 | 201,08 | 657,44 | |
| Magnésio | 98,24 | 98,24 | 98,24 | 8,13 | 5,33 | 59,73 | 16,45 | 14,45 | 36,33 | 71 | |
| | | | | | | | | | | | |

| | Tabela 4: Valores de balanço hídrico para condição atual na termoelétrica. | | | | | | | | | | |
|--------------|--|---------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| corrente | | | | | | | | | | | |
| Nome da | TR01 | TR02 | TR03 | B60 | B65 | B66 | B74/75 | BN | ET | Ponto B | |
| corrente | | | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 55 | 55 | 55 | 50 | 10 | 10 | 50 | 50 | 150 | 285 | |
| pH | 6,68 | 7,11 | 6,8 | 6,64 | 6,41 | 6,75 | 7,03 | 7,42 | 7,53 | 6,94 | |
| Concentração | | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | | |
| Sílica | 37,68 | 37,68 | 37,68 | 2,47 | 3,35 | 4,29 | 3,4 | 5,37 | 19,63 | 26,03 | |
| | | | | | | | | | | | |
| Cloreto | 2107,5 | 2107,5 | 2107,5 | 75,65 | 335,08 | 515,76 | 107,84 | 137,99 | 294,09 | 1338,73 | |
| Cálcio | 165 | 165 | 165 | 38 | 165 | 114 | 44,33 | 11,03 | 31,99 | 142,74 | |
| Sulfato | 2006,25 | 2006,25 | 2006,25 | 58,3 | 392,94 | 366,24 | 0 | 7,40 | 201,08 | 1228 | |
| Magnésio | 158,79 | 158,79 | 158,79 | 8,13 | 5,33 | 59,73 | 16,45 | 14,45 | 36,33 | 106,04 | |
| ADM D I M | | | | | | | | | | | |

Ciclo de concentração 19

10. Apêndice II

Balanços hídricos

Cenários para ciclo de concentração 13,11

| | raceia o. | i alores e | ie oulunço n | nuneo puie | eenano se | in regener | uçuo. | |
|--------------|-----------|------------|--------------|------------|-----------|------------|--------|---------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| corrente | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | FE2 | TR01 | TR02 | TR03 | FE3 | FE4 | Ponto B |
| corrente | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 2006,82 | 150 | 55 | 55 | 55 | 10 | 10 | 321,41 |
| pН | 7,79 | 7,53 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 6,41 | 6,75 | 7,47 |
| Concentração | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 87,5 | 38,11 | 38,32 | 76,64 | 3,35 | 4,29 | 64,32 |
| Cloreto | 0 | 87,5 | 1256,22 | 1256,43 | 2512,86 | 335,08 | 515,76 | 897,35 |
| Cálcio | 0 | 87,5 | 120,71 | 120,92 | 241,84 | 165 | 114 | 127,26 |
| Sulfato | 0 | 87,5 | 996,34 | 996,55 | 1993,10 | 392,94 | 366,24 | 722,29 |
| Magnésio | 0 | 87,5 | 91,60 | 91,81 | 183,62 | 5,33 | 59,73 | 101,51 |
| | | | | | | | | |

Tabela 5: Valores de balanço hídrico para cenário sem regeneração.

Tabela 6: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (UT).

| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7/8 | | 9 |
|--------------|---------|---------|-----|---------|---------|---------------|--------|--------|--------|
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | ET | TR02 | TR03 | B60/B74/75/BN | FE3 | FE4 | Ponto |
| corrente | | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1996,08 | 55 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 321,08 |
| pH | 7,79 | 8,3 | 8,2 | 8,3 | 8,3 | 7,02 | 6,41 | 6,75 | 7,2 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 38,11 | 20 | 38,32 | 38,32 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 22,54 |
| Cloreto | 0 | 1256,22 | 20 | 1256,43 | 1256,43 | 294,09 | 335,08 | 515,76 | 594,34 |
| Cálcio | 0 | 120,71 | 20 | 120,92 | 120,92 | 31,99 | 165 | 114 | 65,06 |
| Sulfato | 0 | 996,34 | 20 | 996,55 | 996,55 | 201,08 | 392,94 | 366,24 | 459 |
| Magnésio | 0 | 91,60 | 20 | 91,81 | 91,81 | 36,33 | 5,33 | 59,73 | 50,45 |
| | | | | | | | | | |

Tabela 7: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração por nanofiltração.

| I uo ei | a /. · uioic | o de ourar | iço marie | o para con | | regenera | guo por ne | monnaya | 0. |
|--------------|--------------|------------|-----------|------------|-------|----------|------------|---------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto | ET |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1990,52 | 55 | 55 | 55 | 19,48 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 7,79 | 8,3 | 5,92 | 5,92 | 5,24 | 6,41 | 6,75 | 6,37 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 38,1 | 38,3 | 38,3 | 14,3 | 3,35 | 4,29 | 24,10 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 1256,1 | 1256,4 | 1256,4 | 14,3 | 335,08 | 515,76 | 757,45 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 120,7 | 120,9 | 120,9 | 14,3 | 165 | 114 | 79,54 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 996,03 | 996,5 | 996,5 | 14,3 | 392,94 | 366,24 | 564,28 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 91.6 | 91,8 | 91.8 | 14,3 | 5,33 | 59,73 | 62,23 | 33,72 |

| | | | 3 | | | 8 | | | |
|--------------|---------|-------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto | ET |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1891,52 | 55 | 55 | 55 | 118,48 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 7,79 | 8,3 | 6,5 | 6,5 | 7,05 | 7,81 | 8,7 | 6,93 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 38,11 | 38,32 | 38,11 | 2,4 | 3,35 | 4,29 | 24,10 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 1256,22 | 1256,43 | 1256,22 | 2,4 | 335,08 | 515,76 | 757,45 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 120,71 | 120,92 | 120,71 | 2,4 | 165 | 114 | 79,54 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 996,34 | 996,55 | 996,34 | 2,4 | 392,94 | 366,24 | 564,28 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 91,60 | 91,81 | 91,60 | 2,4 | 5,33 | 59,73 | 62,23 | 33,72 |
| <u>v</u> | | , | , | , | , | | | | |

Tabela 8: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração por osmose inversa.

Tabela 9: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração por osmose inversa, somente para vazão

| | necessária. | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | | |
| corrente | | | | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto | ET | | | |
| corrente | | | | | | | | В | | | | |
| Vazão (t/h) | 1891,52 | 55 | 55 | 55 | 118,48 | 10 | 10 | 335 | 150 | | | |
| pН | 7,79 | 8,3 | 6,5 | 6,5 | 7,05 | 7,81 | 8,7 | 6,93 | 7,53 | | | |
| Concentração | | | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 38,11 | 38,32 | 38,11 | 2,4 | 3,35 | 4,29 | 24,10 | 11,24 | | | |
| Cloreto | 0 | 1256,22 | 1256,43 | 1256,22 | 2,4 | 335,08 | 515,76 | 757,45 | 252,92 | | | |
| Cálcio | 0 | 120,71 | 120,92 | 120,71 | 2,4 | 165 | 114 | 79,54 | 26,11 | | | |
| Sulfato | 0 | 996,34 | 996,55 | 996,34 | 2,4 | 392,94 | 366,24 | 564,28 | 113,49 | | | |
| Magnésio | 0 | 91,60 | 91,81 | 91,60 | 2,4 | 5,33 | 59,73 | 62,23 | 33,72 | | | |

11. Apêndice III

Balanços hídricos

Análise de sensibilidade (ciclo de concentração 6)

| Tabela 10 | : valores de | e balanço n | iurico par | a cenario c | com conc | entração n | nnima da | FEI. |
|-------------------------------------|-------------------|------------------|------------------------|-------------------------|---------------|-----------------|----------------|------------------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| corrente | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponte |
| corrente | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1995,31 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 320,3 |
| pН | 8,11 | 8,38 | 8,1 | 8,1 | 7,53 | 7,81 | 8,7 | 7,78 |
| Concentração | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 24,09 | 48,18 | 87,5 | 3,35 | 4,29 | 53,58 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,47 | 1506,94 | 87,5 | 335,08 | 515,76 | 580,8 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,44 | 124,88 | 87,5 | 165 | 114 | 88,3 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,67 | 938,34 | 87,5 | 392,94 | 366,24 | 398,2 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 137,01 | 274,02 | 87,5 | 5,33 | 59,73 | 132,9 |
| Tabela 11: Número da corrente | : Valores de 1 | e balanço h 2 | ídrico par 3 | a cenário c 4 | com conc 5 | entração n 6 | nínima de 7 | FE3. 8 |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto E |
| corrente | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1850 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 175 |
| pH | 8.11 | 8.38 | 7.89 | 8.38 | 7.53 | 7.81 | 8.7 | 8.17 |
| Concentração (mg/L) | | , | | , | , | , | , | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 42,77 | 23,13 | 87,5 | 3,35 | 4,29 | 28,23 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 772,15 | 752,51 | 87,5 | 3,35 | 515,76 | 745,15 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 81,12 | 61,48 | 87,5 | 3,35 | 114 | 70,65 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 510,35 | 490,71 | 87,5 | 3,35 | 366,24 | 489,77 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 155,69 | 136,05 | 87,5 | 3,35 | 59,73 | 137,86 |
| Tabela 12: Número da corrente | : Valores de 1 | e balanço h 2 | <u>ídrico par</u> 3 | <u>a cenário c</u> 4 | com conc 5 | entração n 6 | nínima de 7 | <u>FE4.</u> 8 |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto |
| corrente | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1850 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 175 |
| pH | 8,11 | 8,38 | 7,91 | 8,38 | 7,53 | 7,81 | 8,7 | 8,13 |
| Concentração | 0 | | | , | , | , | , | , |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 41,45 | 24,46 | 87.5 | 3,35 | 4,29 | 28,18 |
| Cloreto | 0 | 752.51 | 770.83 | 753.84 | 87.5 | 335.08 | 4,29 | 734.83 |
| Cálcio | 0 | 61.48 | 79.80 | 62.81 | 87.5 | 165 | 4.29 | 73.57 |
| Sulfato | 0 | 490.71 | 509.03 | 492.04 | 87.5 | 392.94 | 4.29 | 491.30 |
| Magnésio | 0 | 136.05 | 154.37 | 137.38 | 87.5 | 5.33 | 4.29 | 134.76 |
| 1.1 | 0 | | | , | <i></i> | -, | • • • • • • | ,,0 |

Tabela 10: Valores de balanço hídrico para cenário com concentração mínima da FE1.

| I de tid It | | se ouranzo | mane pa | | 0 m e 0 m e e | maayao mi | | 22. |
|--------------|---------|------------|---------|---------|-----------------------------|-----------|--------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| corrente | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto |
| corrente | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1944,52 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 269,52 |
| pН | 8,11 | 8,38 | 8,05 | 8,05 | 7,53 | 7,81 | 8,7 | 7,84 |
| Concentração | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 24,09 | 48,18 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 25,91 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,47 | 1506,94 | 19,63 | 335,08 | 515,76 | 652,57 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,44 | 124,88 | 19,63 | 165 | 114 | 67,28 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,67 | 938,34 | 19,63 | 392,94 | 366,24 | 435,47 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 137,01 | 274,02 | 19,63 | 5,33 | 59,73 | 120,21 |
| | | | | | | | | |

Tabela 13: Valores de balanço hídrico para cenário com concentração mínima de FE2.

Tabela 14: Valores de balanço hídrico para cenário com concentração mínima de todos os contaminantes.Número da12345678

| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 8 |
|--------------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|------|--------|
| corrente | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto |
| corrente | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1840,00 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 185 |
| pН | 8,11 | 8,38 | 7,9 | 8,38 | 7,53 | 7,81 | 8,7 | 8,2 |
| Concentração | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 23,99 | 23,13 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 21,30 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,37 | 752,51 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 717,41 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,34 | 61,48 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 70,17 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,57 | 490,71 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 478,95 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 136,91 | 136,05 | 19,63 | ,3,35 | 4,29 | 125,12 |
| | | | | | | | | |

Tabela 15: Valores de balanço hídrico para cenário com concentração média de todos os contaminantes, sem

| | | | reger | neração. | | | | |
|--------------|---------|--------|--------|----------|------|--------|--------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| corrente | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto |
| corrente | | | | | | | | В |
| Vazão (t/h) | 1995,31 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 320,31 |
| pН | 8,11 | 8,38 | 8,38 | 8,38 | 7,53 | 7,81 | 8,7 | 7,78 |
| Concentração | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 24,09 | 48,18 | 87,5 | 3,35 | 4,29 | 53,58 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,47 | 1506,94 | 87,5 | 335,08 | 515,76 | 580,87 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,44 | 124,88 | 87,5 | 165 | 114 | 88,39 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,67 | 938,34 | 87,5 | 392,94 | 366,24 | 398,20 |
| Magnésio | 0 | 136.05 | 137.01 | 274.02 | 87.5 | 5.33 | 59.73 | 132.93 |

| | | | | regenera | ça0 (01). | | | | |
|--------------|------|-------------|--------|----------|---------------|--------|--------|--------|-----|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | B60/B74/75/BN | FE3 | FE4 | Ponto | ET |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1955 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 280 | 55 |
| рН | 8,11 | 8,38 | 8,38 | 8,38 | 7,02 | 7,81 | 8,7 | 7,28 | 8,1 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 24,09 | 23,81 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 20,20 | 20 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,47 | 753,19 | 294,09 | 335,08 | 515,76 | 483,89 | 20 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,44 | 62,16 | 31,99 | 165 | 114 | 51,58 | 20 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,67 | 491,39 | 201,08 | 392,94 | 366,24 | 327,94 | 20 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 137,01 | 136,73 | 36,33 | 5,33 | 59,73 | 75,56 | 20 |
| | | | | | | | | | |

Tabela 16: Valores de balanço hídrico para cenário com concentração média de todos os contaminantes, com regeneração (UT).

12. Apêndice IV

Balanços hídricos e cenários Ciclo de concentração 6 (restantes), 8,35 e 19

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 6 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Nanofiltração)

| | Tabela 17 | : Valores | de balanço |) hídrico p | para cenári | io com reg | eneração | (NF). | |
|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|------------|----------|--------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto | ET |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1871,78 | 55 | 55 | 55 | 138,22 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 8,11 | 8,38 | 5,14 | 5,14 | 5,24 | 7,81 | 8,7 | 5,62 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 24,09 | 24,1 | 9,3 | 3,35 | 4,29 | 16,97 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,47 | 753,5 | 9,3 | 335,08 | 515,76 | 509,60 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,44 | 62,4 | 9,3 | 165 | 114 | 50,62 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,67 | 491,7 | 9,3 | 392,94 | 366,24 | 315,49 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 137,01 | 137 | 9,3 | 5,33 | 59,73 | 84,37 | 33,72 |

Tabela 18: Valores limites de concentração.

| Operação u | $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{t/h} ight)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------|---|--|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| TR01 | | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| | 670 | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | E | 0 | 136,05 | 91,154 |
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| | 670 | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| TR02 | | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | Contaminante $C^{max}_{u,c,in}$ A4,62B100,97C1,48D3,46E0A4,62B100,97C1,48D3,46E0A4,62B100,97C1,48D3,46E0A4,62B100,97C1,48D3,46E0 | 136,05 | 91,154 | |
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| | | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| TR03 | 670 | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | Е | 0 | 136,05 | 91,154 |





Figura 2: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (NF).

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 6 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Osmose inversa)

| | Tabela 19 | 'abela 19: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (OI). | | | | | | | | |
|--------------|-----------|--|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| corrente | | | | | | | | | | |
| 9Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto B | ET | |
| corrente | | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1758,75 | 55 | 55 | 55 | 251,25 | 10 | 10 | 335 | 150 | |
| pH | 8,11 | 8,38 | 6,33 | 8,38 | 7,05 | 7,81 | 8,7 | 7,04 | 7,53 | |
| Concentração | | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 23,13 | 23,71 | 23,13 | 1,55 | 3,35 | 4,29 | 12,95 | 11,24 | |
| Cloreto | 0 | 752,51 | 753,09 | 752,51 | 1,55 | 335,08 | 515,76 | 385,83 | 252,92 | |
| Cálcio | 0 | 61,48 | 62,06 | 61,48 | 1,55 | 165 | 114 | 40,30 | 26,11 | |
| Sulfato | 0 | 490,71 | 491,29 | 490,71 | 1,55 | 392,94 | 366,24 | 234,70 | 113,49 | |
| Magnésio | 0 | 136,05 | 136,63 | 136,05 | 1,55 | 5,33 | 59,73 | 61,81 | 33,72 | |

| | Tabel | la 20: Valores limites | de concentra | ção. | |
|-------------|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Operação u | $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{t/h} ight)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| | | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| TR01 | 670 | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | Е | 0 | 136,05 | 91,154 |
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| | | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| TR02 | 670 | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | Е | 0 | 136,05 | 91,154 |
| | | А | 4,62 | 27,75 | 15,497 |
| | | В | 100,97 | 853,48 | 504,182 |
| TR03 | 670 | С | 1,48 | 62,96 | 41,192 |
| | | D | 3,46 | 494,17 | 328,776 |
| | | E | 0 | 136,05 | 91,154 |

| Tabela (| 20: | Valores | limites | de | concentrac | ao |
|-----------|-----|----------|---------|----|------------|----|
| I ubblu A | 20. | , anoios | mintes | uv | concentraç | au |





I enneado da osmose niversa

Figura 4: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (OI).

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 8,35 MÁXIMO REÚSO SEM REGENERAÇÃO

| Та | Tabela 21: Valores de balanço hídrico para cenário sem regeneração. | | | | | | | | |
|--------------|---|--------|--------|---------|------|--------|--------|--------|--|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto | |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1996,41 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 321,41 | |
| pН | 8,08 | 8,59 | 8,59 | 8,59 | 7.53 | 7,81 | 8,7 | 7,81 | |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 22,64 | 23,53 | 47,06 | 87,5 | 3,35 | 4,29 | 53,33 | |
| Cloreto | 0 | 958,03 | 958,92 | 1917,84 | 87,5 | 335,08 | 515,76 | 719,82 | |
| Cálcio | 0 | 63,41 | 64,30 | 128,60 | 87,5 | 165 | 114 | 89,68 | |
| Sulfato | 0 | 700,13 | 701,02 | 1402,04 | 87,5 | 392,94 | 366,24 | 540,44 | |
| Magnésio | 0 | 179,59 | 180,48 | 360,96 | 87,5 | 5,33 | 59,73 | 162,54 | |
| | | | | | | | | | |

*Neste caso a FE2 é a Unidade de Tratamento.

Tabela 22: Valores limites de concentração.

| Operação u | f _k (t/h) | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR01 | 670 | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | 670 | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR02 | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR03 | 670 | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | Е | 0 | 179,59 | 120,325 |



Figura 5: Diagrama representativo para cenário sem regeneração.



Figura 6: Fluxograma resultante do cenário sem regeneração.

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 8,35 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (UT)

| | Tabela | a 23: Valoi | res de b | alanço híc | lrico para | cenário com regene | ração (UI | Г). | |
|--------------|--------|-------------|----------|------------|------------|--------------------|-----------|--------|---------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | ET | TR02 | TR03 | B60/B74/75/BN | FE3 | FE4 | Ponto B |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1955 | 55 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 275,55 |
| pН | 8,08 | 8,59 | 8,3 | 8,59 | 8,59 | 7,02 | 7,81 | 8,7 | 7,28 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 22,64 | 20 | 23,53 | 23,42 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 20,21 |
| Cloreto | 0 | 958,03 | 20 | 958,92 | 961,01 | 294,09 | 335,08 | 515,76 | 562,02 |
| Cálcio | 0 | 63,41 | 20 | 64,30 | 65,26 | 31,99 | 165 | 114 | 47,41 |
| Sulfato | 0 | 700,13 | 20 | 701,02 | 703,49 | 201,08 | 392,94 | 366,24 | 403,09 |
| Magnésio | 0 | 179,59 | 20 | 180,48 | 180,38 | 36,33 | 5,33 | 59,73 | 93,97 |
| | | | | | | | | | |

Tabela 24: Valores limites de concentração.

| Operação u | f _k (t/h) | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR01 | 670 | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |
| | | A | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | 670 | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR02 | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| TR03 | 670 | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |



Figura 7: Diagrama representativo para cenário com regeneração (UT).



Figura 8: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (UT)

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 8,35 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Nanofiltração)

| | Tabela 25: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (NF). | | | | | | | | |
|--------------|--|--------|--------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto B | ET |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1905,03 | 55 | 55 | 55 | 104,96 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 8,08 | 8,59 | 5,25 | 5,25 | 5,24 | 7,81 | 8,7 | 5,73 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 22,64 | 23,53 | 23,5 | 11,3 | 3,35 | 4,29 | 16,70 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 958,03 | 958,92 | 958,9 | 11,3 | 335,08 | 515,76 | 610,80 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 63,41 | 64,30 | 64,3 | 11,3 | 165 | 114 | 51,54 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 700,13 | 701,02 | 701 | 11,3 | 392,94 | 366,24 | 148,61 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 179,59 | 180,48 | 180,5 | 11,3 | 5,33 | 59,73 | 105,79 | 33,72 |

Tabela 26: Valores limites de concentração.

| Operação u | $\mathbf{f}_{k}\left(\mathbf{t/h}\right)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|------------|---|--------------|-------------------------|--|-----------------------------|
| TR01 | 670 | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |
| TR02 | 670 | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | C ^{max} u,c,out 27,26 1059 64,89 703,59 179,59 27,26 1059 64,89 703,59 179,59 27,26 1059 64,89 703,59 179,59 27,26 1059 64,89 703,59 179,59 | 120,325 |
| TR03 | 670 | A | 4,62 | 27,26 | 15,169 |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 |
| | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 |



Figura 9: Diagrama representativo para cenário com regeneração (NF).



Figura 10: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (NF).

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 8,35 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Osmose inversa)

| Tabela 27: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (OI). | | | | | | | | | |
|--|---------|-------------|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | B65 | B66 | Ponto B | ET |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1758,75 | 55 | 55 | 55 | 251,25 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 8,08 | 8,59 | 6,33 | 8,59 | 7,05 | 7,81 | 8,7 | 7,04 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 22,64 | 23,32 | 22,64 | 1,81 | 3,35 | 4,29 | 12,80 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 958,03 | 958,71 | 958,03 | 1,81 | 335,08 | 515,76 | 453,33 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 63,41 | 64,09 | 63,41 | 1,81 | 165 | 114 | 40,95 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 700,13 | 700,81 | 700,13 | 1,81 | 392,94 | 366,24 | 303,49 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 179,59 | 180,27 | 179,59 | 1,81 | 5,33 | 59,73 | 76,12 | 33,72 |

| Tabela 28: Valores límites de concentração. | | | | | | | |
|---|---|--------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|--|
| Operação u | $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{t/h} ight)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) | | |
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 | | |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 | | |
| TR01 | 670 | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 | | |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 | | |
| | | Е | 0 | 179,59 | 120,325 | | |
| TR02 | 670 | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 | | |
| | | В | 100,97 | 1059 | 641,880 | | |
| | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 | | |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 | | |
| | | Е | 0 | 179,59 | 120,325 | | |
| | | А | 4,62 | 27,26 | 15,169 | | |
| TR03 | 670 | В | 100,97 | 1059 | 641,880 | | |
| | | С | 1,48 | 64,89 | 42,485 | | |
| | | D | 3,46 | 703,59 | 469,087 | | |
| | | E | 0 | 179,59 | 120,325 | | |



Figura 11: Diagrama representativo para cenário com regeneração (OI).



Figura 12: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (OI).
CICLO DE CONCENTRAÇÃO 19 MÁXIMO REÚSO SEM REGENERAÇÃO

| | Tał | oela 29: Y | Valores de b | alanço hídri | co para cená | irio sem reg | generação. | | |
|--------------|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|---------|----|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | FE2 | TR01 | TR02 | TR03 | FE3 | FE4 | Ponto B | ET |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 2007,37 | 150 | 55 | 55 | 55 | 10 | 10 | 321,41 | 55 |
| pН | 7,69 | 7,53 | 6,68 | 7,11 | 6,8 | 6,41 | 6,75 | 6,97 | |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 87,5 | 31,53 | 31,70 | 63,40 | 3,35 | 4,29 | 59,98 | 20 |
| Cloreto | 0 | 87,5 | 2021,32 | 2021,49 | 4042,98 | 335,08 | 515,76 | 1402,41 | 20 |
| Cálcio | 0 | 87,5 | 203,38 | 203,55 | 407,10 | 165 | 114 | 181,90 | 20 |
| Sulfato | 0 | 87,5 | 2003,99 | 2004,16 | 4008,32 | 392,94 | 366,24 | 1388,18 | 20 |
| Magnésio | 0 | 87,5 | 152,15 | 152,32 | 304,64 | 5,33 | 59,73 | 141,55 | 20 |
| | | | | | | | | | |

*Neste caso a FE2 é a Unidade de Tratamento.

Tabela 30: Valores limites de concentração.

| Operação u | $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{t/h} ight)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------|---|--------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| TR01 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | E | 6,64 | 158,79 | 101,941 |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| | 670 | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| TR02 | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | E | 6,64 | 158,79 | 101,941 |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| TR03 | 670 | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 |



Figura 13: Diagrama representativo para cenário sem regeneração.



Figura 14: Fluxograma resultante do cenário sem regeneração.

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 19 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (UT)

| | Tabela 31: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (UT). | | | | | | | | |
|--------------|--|---------|-----|---------|---------|---------------|--------|--------|---------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | ET | TR02 | TR03 | B60/B74/75/BN | FE3 | FE4 | Ponto B |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1998,50 | 55 | 55 | 55 | 55 | 150 | 10 | 10 | 323,50 |
| pН | 7,69 | 6,68 | 6,5 | 6,9 | 6,8 | 7,02 | 6,41 | 6,75 | 6,86 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 31,53 | 20 | 31,70 | 31,70 | 19,63 | 3,35 | 4,29 | 20,12 |
| Cloreto | 0 | 2021,32 | 20 | 2021,49 | 2021,49 | 294,09 | 335,08 | 515,76 | 850,02 |
| Cálcio | 0 | 203,38 | 20 | 203,55 | 203,55 | 31,99 | 165 | 114 | 92,67 |
| Sulfato | 0 | 2003,99 | 20 | 2004,16 | 2004,16 | 201,08 | 392,94 | 366,24 | 798,17 |
| Magnésio | 0 | 152,15 | 20 | 152,32 | 152,32 | 36,33 | 5,33 | 59,73 | 70,65 |
| | | | | | | | | | |

*BN – Bacia Neutralizadora

| Operação u | f _k (t/h) | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δm _{u,c} (kg/h) |
|-------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | | 27 (2) | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| TR01 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 |
| | 670 | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| TR02 | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 |
| TR03 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 |

Tabela 32: Valores limites de concentração.



Figura 15: Diagrama representativo para cenário com regeneração (UT).



Figura 16: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (UT).

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 19 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Nanofiltração)

| | Tabela 33 | 8: Valores | de balanço | o hídrico p | oara cená | rio com re | generaçã | o (NF). | |
|--------------|-----------|------------|------------|-------------|-----------|------------|----------|---------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | FE3 | FE4 | Ponto B | UT |
| corrente | | | | | | | | | |
| Vazão (t/h) | 1999,87 | 55 | 55 | 55 | 10,12 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pH | 7,69 | 6,68 | 6,11 | 6,11 | 5,24 | 6.41 | 6,75 | 6,5 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 31,53 | 31,70 | 31,7 | 22,7 | 3,35 | 4,29 | 20,85 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 2021,32 | 2021,5 | 2021,5 | 22,7 | 335,08 | 515,76 | 1134,28 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 203,38 | 203,6 | 203,6 | 22,7 | 165 | 114 | 120,25 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 2003,99 | 2004,2 | 2004,2 | 22,7 | 392,94 | 366,24 | 1060,58 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 152,15 | 152,3 | 152,3 | 22,7 | 5,33 | 59,73 | 92,04 | 33,72 |

| Tabela 34: Valores limites de concentração. | | | | | | | |
|---|---|--------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--|--|
| Operação u | $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}\left(\mathbf{t/h} ight)$ | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | $\Delta m_{u,c} (kg/h)$ | | |
| | | A | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | |
| TR01 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 | | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | |
| | 670 | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | |
| TR02 | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 | | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | |
| TR03 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 | | |



Figura 17: Diagrama representativo para cenário com regeneração (NF).



Figura 18: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (NF).

CICLO DE CONCENTRAÇÃO 19 MÁXIMO REÚSO COM REGENERAÇÃO (Osmose inversa)

| | Tabela 35: Valores de balanço hídrico para cenário com regeneração (OI). | | | | | | | | |
|--------------|--|---------|---------|---------|-------|--------|--------|---------|--------|
| Número da | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| corrente | | | | | | | | | |
| Nome da | FE1 | TR01 | TR02 | TR03 | FE2 | B65 | B66 | Ponto | UT |
| corrente | | | | | | | | В | |
| Vazão (t/h) | 1942,13 | 55 | 55 | 55 | 67,86 | 10 | 10 | 335 | 150 |
| pН | 7,69 | 6,68 | 6,54 | 6,54 | 7,05 | 6,41 | 6,75 | 6,8 | 7,53 |
| Concentração | | | | | | | | | |
| (mg/L) | | | | | | | | | |
| Sílica | 0 | 31,53 | 31,70 | 31,70 | 3,4 | 3,35 | 4,29 | 20,85 | 11,24 |
| Cloreto | 0 | 2021,32 | 2021,49 | 2021,49 | 3,4 | 335,08 | 515,76 | 1134,28 | 252,92 |
| Cálcio | 0 | 203,38 | 203,55 | 203,55 | 3,4 | 165 | 114 | 120,25 | 26,11 |
| Sulfato | 0 | 2003,99 | 2004,16 | 2004,16 | 3,4 | 392,94 | 366,24 | 1060,58 | 113,49 |
| Magnésio | 0 | 152,15 | 152,32 | 152,32 | 3,4 | 5,33 | 59,73 | 92,04 | 33,72 |

| Tabela 36: Valores limites de concentração. | | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|--------------|--|--|--|
| Operação u | f _k (t/h) | Contaminante | C ^{max} u,c,in | C ^{max} u,c,out | Δmu,c (kg/h) | | | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | | |
| | | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | | |
| TR 01 | 670 | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | | |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 | | | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | | |
| | 670 | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | | |
| TR02 | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | | |
| | | Е | 6,64 | 158,79 | 101,941 | | | |
| | | А | 6,15 | 37,68 | 21,125 | | | |
| TR03 | 670 | В | 86,18 | 2107,5 | 1354,284 | | | |
| | | С | 10,44 | 213,82 | 136,265 | | | |
| | | D | 2,26 | 2006,25 | 1342,673 | | | |
| | | E | 6 64 | 158 79 | 101.941 | | | |

| Tabela 3 | 6: Valores | limites de | concentração |
|-----------|------------|------------|--------------|
| I ubblu b | 0.10100 | minicos ac | concentração |





Figura 20: Fluxograma resultante do cenário com regeneração (OI)