



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS EM REFINARIAS USANDO O DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA – ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE REGENERAÇÃO

Claudia de Carvalho Magalhães

Projeto de Final de Curso

Orientadores

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

Outubro de 2005

MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS EM REFINARIAS USANDO O DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA – ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE REGENERAÇÃO

Claudia de Carvalho Magalhães

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc.

Marco Antônio Gomes Teixeira, D. Sc.

Bernadete E. P. da Costa Delgado, Eng.

Orientado por:

Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Outubro de 2005

Magalhães, Claudia de Carvalho.

Minimização de efluentes aquosos em refinarias usando o diagrama de fones de água – análise da utilização de processos de regeneração / Claudia de Carvalho Magalhães. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2005.

vii, 80 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2005.
Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

1. Minimização de efluentes. 2. Reuso de água. 3. Regeneração e reuso. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Minimização de efluentes aquosos em refinarias usando o diagrama de fones de água – análise da utilização de processos de regeneração.

Dedicatória

A Deus, pela força e sabedoria
A minha mãe, pelo incentivo a minha formação

AGRADECIMENTOS

A Deus; por tudo;

Aos meus pais, Antônio e Dalva, pelo incentivo e por tudo que sou;

Ao meu irmão, Antônio, pela compreensão e orgulho;

Ao meu namorado, Roberto, pela compreensão da minha ausência;

Aos meus amigos, pelo incentivo e amizade;

Aos meus orientadores, Mach e Pellegrini, pelo crédito, incentivo e ensinamentos;

Ao Eng.º Marco Antônio do CENPES, pela informação fornecida para elaboração deste trabalho;

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT;

E a todos que me incentivaram e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS EM REFINARIAS USANDO O DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA – ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE REGENERAÇÃO

Claudia de Carvalho Magalhães
Outubro, 2005

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

O estudo de redes de equipamentos que utilizam água em processos químicos é relativamente recente. O seu desenvolvimento foi motivado pela crescente preocupação com o esgotamento das fontes de água no planeta. Desde o início da década de 90, alguns métodos vêm sendo propostos com o intuito de reduzir o consumo de água limpa. Um método bastante utilizado é o Algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA), que procura determinar a melhor combinação possível entre as correntes de efluentes aquosos dos diversos processos com objetivo de minimizar os custos a elas vinculados.

Visto que as Refinarias de Petróleo são grandes consumidoras de água, é de elevado interesse para o setor o estudo sistemático de redes de equipamentos que consomem água nestas plantas de processo.

O objetivo deste trabalho é testar e comparar alguns procedimentos, dentro do DFA, que levem em conta a possibilidade de utilização da regeneração com reuso. Para avaliação dos resultados dos procedimentos analisados serão usados dados de concentração e vazão das correntes de efluentes aquosos de uma refinaria típica brasileira.

O trabalho foi focado nos contaminantes aniônicos das correntes de efluentes, considerando-os como um grupo de contaminantes.

Foram estabelecidas metas para mínimo consumo de água nas situações de: i) máximo reuso; ii) regeneração descentralizada com eficiência 90%, com reuso; iii) regeneração descentralizada com eficiência 98,79%, com reuso; iv) regeneração descentralizada com eficiência 100%, com reuso; v) regeneração centralizada com eficiência 90%, com reuso; vi) regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso e vii) regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso

O algoritmo gera fluxogramas de redes de equipamentos que utilizam água a partir dos quais pode-se avaliar os custos e com isso propor melhorias na instalação do processo atual, tendo em vista a redução do consumo de água com o menor custo.

Através de uma metodologia simples pode-se identificar oportunidades de modificações em processos existentes com objetivo de diminuir custos envolvendo o consumo de água.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Importância e Escassez da Água	1
I.2 – Consumo de Água e Geração de Efluentes na Indústria	3
I.3 – Aspectos Legais da Água	5
I.4 – Consumo de Água nas Refinarias de Petróleo	10
I.5 – Minimização de Efluentes Aquosos e Integração de Processos	12
I.6 – Objetivo do Trabalho	17
I.7 – Descrição Sucinta dos Próximos Capítulos	17
Capítulo II – Descrição do Processo	18
II.1 – O Refino de Petróleo	18
II.2 – Tratamento e Reuso de Efluentes no Refino	22
II.1 – Considerações Adotadas no Presente Trabalho	32
Capítulo III – Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos em uma Refinaria	34
III.1 – Revisão Bibliográfica	34
III.2 – Algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA)	35
III.2.1 – Opção de Máximo Reuso	35
III.2.2 – Opção de Regeneração com Reuso	42
III.2.3 – Problemas com Múltiplas Fontes de Água	45
III.2.4 – Problemas com Perdas Referentes ao Processo	46
III.3 – Metodologias Propostas	46
III.3.1 – Máximo Reuso	47
III.3.2 – Regeneração Descentralizada com Eficiência 100%, com Reuso	51
III.3.3 – Regeneração Descentralizada com Eficiência 90%, com Reuso	54
III.3.4 – Regeneração Descentralizada com Eficiência 98,79%, com Reuso	57
III.3.5 – Regeneração Centralizada com Eficiência 90%,	

com Reuso	60
III.3.6 – Regeneração Centralizada com Eficiência 98,79%, com Reuso	63
III.3.7 – Regeneração Centralizada com Eficiência 100%, com Reuso	67
III.3 – Análise dos Resultados	69
Capítulo IV – Avaliação Econômica	72
VI.1 – Estimativa de Custos	72
VI.2 – Avaliação Econômica das Redes	74
Capítulo V – Conclusão	78
Referências Bibliográficas	79

Capítulo I

Introdução

I.1. Importância e Escassez da Água

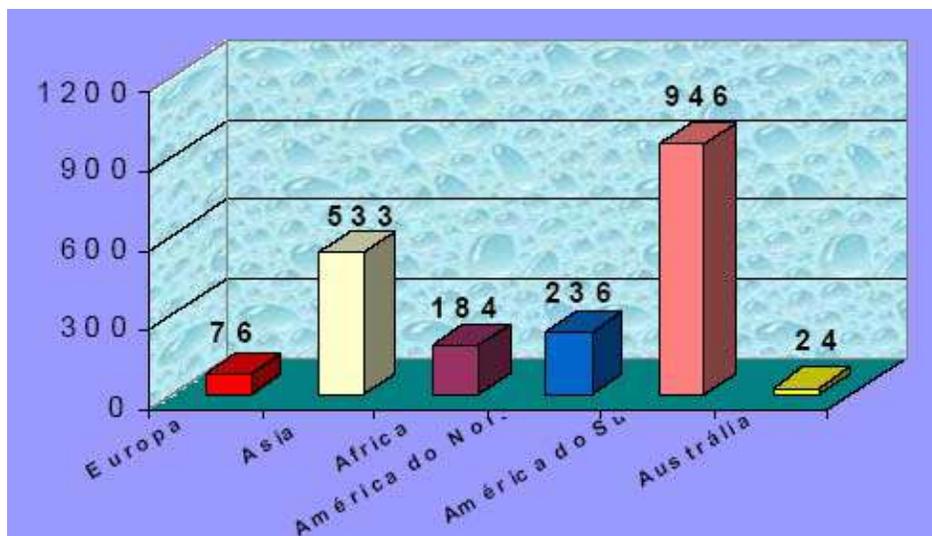
A água é, de todas as substâncias da natureza, a única com significado vital para todas as espécies. Ela representa aproximadamente 70% do peso corporal dos seres humanos. Se uma pessoa perde 10% da água de seu corpo, sua vida está em situação de risco, se perde 20%, a condição é tão grave que pode levar à morte (Solís, 2000).

Além de ser o componente principal de todos os organismos vivos, a água é a principal reguladora do clima, purifica também os resíduos, através das chuvas e da correnteza, e é a base e alimento de sistemas vitais como lagos, rios e mares.

Embora em todo o planeta haja em torno de 1,3 bilhões de km³ de água, deste total menos de 3% (apenas uns 35 milhões de km³) são de água doce. A água doce está nas calotas polares e glaciais (79%), no subsolo, como água subterrânea (20%), e somente 1% é água superficial de fácil acesso. A água superficial se encontra nos lagos (52%), na umidade do solo (38%), em forma de vapor na atmosfera (8%), nos rios (1%) e nos organismos vivos (1%) (Solís, 2000).

A vantagem da água doce é que não tem a concentração de sais que caracteriza a água de mar, por esta razão, é apropriada para o uso e consumo dos seres humanos. Mas a disponibilidade é pouca em comparação com a quantidade de água do mar e com as necessidades da população mundial.

A água está distribuída desigualmente no planeta. Há áreas em que o recurso é abundante e outras em que é mais escasso. Na figura 1.1, observa-se a distribuição da água dos rios por continente.



Fonte: Dados apresentados pelo Conselho de Recursos Hídricos – Sistema FIRJAN – 23/07/2004

Figura 1.1: Volume de recursos hídricos nos rios (km³) por continente

Os países com maior disponibilidade de água no mundo são a Guiana Francesa (812.121 m³ por habitante/ano), a Islândia (609.319 m³), a Guiana (316.698 m³) e Suriname (292.566 m³). E os com menor: Kuwait (10 m³ anuais por habitante), seguido pela Faixa de Gaza (52m³) e Emirados Árabes Unidos (58m³). O Brasil está em 25º lugar por conta, basicamente, da disponibilidade na região norte, possuindo 12% de toda a água doce do mundo (Faleiros, 2003).

Um estudo, realizado pela Unesco (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura), sobre as condições de acesso à água, disponibilidade do recurso em diversos países e seus principais usos, informou que 1,1 bilhões de pessoas (ou quase um quinto de toda a população mundial) vive com uma quantidade insuficiente e insegura de água para suas necessidades mais fundamentais. Para piorar o quadro, a previsão é de que, em 2050, quando a população mundial será de 9,3 bilhões de pessoas, haverá 2 bilhões sem água em 48 países. No entanto, esta é uma previsão otimista, pois num cenário pessimista, serão 7 bilhões de pessoas em 60 países, ou seja pouco mais de 70% da população estimada, em condições de escassez. Apesar da existência de recursos hídricos em alguns continentes, isto nem sempre significa acesso real à água (Faleiros, 2003).

O consumo de água está aumentando aceleradamente em todo o mundo, o que põe em risco a disponibilidade futura deste importante recurso. O aumento do consumo de água multiplicou por seis em um século enquanto a população cresceu três vezes, ou seja, a demanda de água aumentou duas vezes mais do que o aumento populacional. O aumento da demanda tem repercussões sobre os recursos hídricos de muitas regiões do mundo, podendo conduzir a situações de escassez (Solís, 2000).

Considera-se que há escassez quando a quantidade de água que se extrai dos lagos, rios ou aquíferos subterrâneos é tão grande que as fontes de abastecimento já não bastam para satisfazer as necessidades humanas ou do ecossistema. Considera-se que em um país a água é escassa se a disponibilidade é inferior a 1.000 m³ por pessoa/ano (Solís, 2000).

Dados obtidos a partir da Avaliação Geral dos Recursos de Água Doce no Mundo, realizada pela Organização Meteorológica Mundial, em 1997, indicaram que 37 milhões de pessoas vivem em áreas de escassez de água.

O aumento do consumo de água se deve, principalmente, ao crescimento da população; ao acelerado processo de urbanização; à maior industrialização; ao aumento da extensão das áreas irrigadas e ao desperdício da água.

A agricultura é o setor que consome o maior percentual de água, 69%, seguido da indústria, com 23% e dos municípios, que consomem 8% (Viegas, 2004).

Outro dado importante do relatório da Unesco é que 2,4 bilhões de pessoas no mundo não possuem afastamento e tratamento de esgoto. Todo este esgoto é despejado sem tratamento nos rios, praias e lagoas. O relatório diz, ainda, que a cada litro de água poluída, mais 8 litros são contaminados (Faleiros, 2003).

Aliados a esta ausência de tratamento de esgoto sanitário estão os diversos resíduos industriais que são despejados diretamente nos rios, arroios, mares ou esgotos, contaminando as águas superficiais e subterrâneas, o que repercute negativamente sobre a saúde da população e sobre o próprio sistema de esgoto.

I.2. Consumo de Água e Geração de Efluentes na Indústria

Ao longo do tempo, com o desenvolvimento industrial e crescimento populacional, houve grande aumento do consumo de água. Além disso, os processos industriais geram efluentes aquosos que contêm diversos contaminantes que os tornam inadequados para descarte. Assim, a água vem tornando-se escassa e conseqüentemente mais cara.

Sendo o setor industrial grande consumidor de água, pode-se dizer, de uma maneira genérica, que a água encontra as seguintes aplicações na indústria (Sautchúk, 2005):

- **Consumo humano:** água utilizada em ambientes sanitários, vestiários, cozinhas e refeitórios, bebedouros, equipamentos de segurança (lava-olhos, por exemplo) ou em qualquer atividade com contato humano direto;
- **Matéria Prima:** como matéria-prima, a água será incorporada ao produto final, a exemplo do que ocorre nas indústrias de cervejas e refrigerantes, de produtos de higiene pessoal e limpeza doméstica, de cosméticos, de alimentos e conservas e de fármacos, ou então, a água é utilizada para a obtenção de outros produtos, por exemplo, o hidrogênio por meio da eletrólise da água;

- **Uso como fluido auxiliar:** a água, como fluido auxiliar, pode ser utilizada em diversas atividades, destacando-se a preparação de suspensões e soluções químicas, compostos intermediários, reagentes químicos, veículo, ou ainda, para as operações de lavagem;
- **Uso para geração de energia:** para este tipo de aplicação, a água pode ser utilizada por meio da transformação da energia cinética, potencial ou térmica, acumulada na água, em energia mecânica e/ou energia elétrica;
- **Uso como fluido de aquecimento e/ou resfriamento:** nestes casos, a água é utilizada como fluido de transporte de calor para remoção do calor de fluidos de processo ou outros dispositivos que necessitem de resfriamento devido à geração de calor, ou então, devido às condições de operação estabelecidas, pois a elevação de temperatura pode comprometer o desempenho do sistema, a especificação do produto, bem como danificar algum equipamento;
- **Outros Usos:** utilização de água para combate a incêndio, rega de áreas verdes ou incorporação em diversos subprodutos gerados nos processos industriais, seja na fase sólida, líquida ou gasosa.

De um modo geral, a quantidade e a qualidade da água necessária ao desenvolvimento das diversas atividades consumidoras em uma indústria dependem de seu ramo de atividade e capacidade de produção.

O ramo de atividade define as atividades desenvolvidas e determina as características de qualidade da água a ser utilizada, ressaltando-se que em uma mesma indústria podem ser utilizadas águas com diferentes níveis de qualidade. Por outro lado, o porte da indústria, que está relacionado com a sua capacidade de produção, irá definir qual a quantidade de água necessária para cada uso.

A disponibilidade da água em termos de quantidade e qualidade adequada é fator determinante da competitividade da economia nacional e regional.

No âmbito das indústrias é necessário que se avance, cada vez mais, na implantação de um sistema de gerenciamento de recursos hídricos, apoiando ações de racionalização, redução do desperdício, implantação de sistemas de tratamento avançado de efluentes, redução de perdas, reuso da água e aplicação de tecnologias e processos mais limpos e econômicos. Isto leva a significativos ganhos ambientais, sociais e econômicos.

Tal como prega a Agenda 21, aprovada na Cúpula sobre o Ambiente e o Desenvolvimento convocada pelas Nações Unidas no Rio de Janeiro em 1992, as indústrias devem considerar a gestão ambiental como uma de suas grandes prioridades e gerir de maneira ética as atividades produtivas. Devem adotar medidas relacionadas com a diminuição de despejos sólidos de produtos químicos que afetam a saúde e apoiar os processos de uso sustentável dos recursos naturais, incluindo o bom manejo da água.

A prevenção da contaminação é a estratégia central de todo o processo de gestão ambiental industrial e permite avançar positivamente para obter a ecoeficiência nas diversas atividades do setor.

A ecoeficiência é um conceito que busca obter a eficiência econômica considerando a eficiência ecológica. Ou seja, produzir mais com menos. Utilizar menos recursos naturais, menos energia nos processos de produção, reduzir os despejos e atenuar a contaminação.

Esta situação tem conduzido muitas indústrias à busca por um novo modelo para o gerenciamento da água em seus processos, considerando novas opções e soluções que impliquem em autonomia no abastecimento de água e racionalização no seu consumo. Neste contexto, o reuso se torna não apenas uma forma de garantir seu crescimento, mas até mesmo uma questão de sobrevivência.

Além disso, a cobrança pelo uso da água, instrumento utilizado pelo governo visando garantir uma relação harmônica entre as atividades humanas e o meio ambiente, associada ao aumento de custos com o tratamento de efluentes, devido à adoção de leis ambientais mais severas, também promoveu uma maior preocupação com relação ao consumo da água e a geração desses efluentes.

I.3. Aspectos Legais da Água

“A água é um bem de domínio público, recurso natural limitado, dotado de valor econômico.

A gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada, com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades, e deve proporcionar o uso múltiplo das águas.”

(artigo 1º da Lei nº 9.433/97)

A criação de normas relacionadas à utilização dos recursos hídricos para qualquer finalidade tem como principal objetivo garantir uma relação harmônica entre as atividades humanas e o meio ambiente, além de permitir um melhor equilíbrio de forças entre os vários segmentos da sociedade ou setores econômicos.

No Brasil, foram criados Comitês de Bacias Hidrográficas com objetivo de fazer levantamento das bacias para posterior monitoração e manutenção da qualidade de suas águas. A nova lei de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Lei 9433/97) reconhece a água como um bem econômico, permitindo a cobrança de taxas diferenciadas para a captação e despejo de efluentes nos rios. Além disso, esta lei cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos que estabelece os instrumentos de gerenciamento.

No presente trabalho, serão citados apenas dois dos instrumentos, uma vez que estes possuem relação direta com o tema aqui apresentado:

➤ **Outorga pelo direito de uso de recursos hídricos**

A outorga é um instrumento de gerenciamento de recursos hídricos que dá, ao órgão gestor, condições de gerenciar a quantidade e qualidade desses recursos, e ao usuário a garantia do direito de uso da água. O poder outorgante (União e Estados) deve avaliar cada pedido de outorga, verificando se as quantidades existentes são suficientes, considerando os aspectos qualitativos e quantitativos. Desta forma, a outorga ordena e regulariza os diversos usos da água em uma bacia hidrográfica.

O usuário outorgado tem o reconhecimento legal do uso dos recursos hídricos. A outorga tem prazo de validade limitado, estabelecido em função das características do empreendimento (Art. 16 da Lei nº 9.433/97).

Uma vez concedida a outorga, o ato é publicado no Diário Oficial da União (caso da Agência Nacional de Águas - ANA), ou nos Diários Oficiais dos Estados ou do Distrito Federal, onde se identifica o outorgado e são estabelecidas as características técnicas e as condicionantes legais do uso das águas que o mesmo está sendo autorizado a fazer.

A outorga referente a corpos hídricos de domínio da União deve ser solicitada à ANA. Em corpos hídricos de domínio dos Estados e nos casos específicos de outorga para o uso de água subterrânea, a solicitação de outorga deve ser feita às respectivas autoridades outorgantes estaduais.

De maneira resumida, os usos que dependem de outorga são:

- derivação ou captação de parcela da água existente em um corpo d'água para consumo final, inclusive abastecimento público, ou insumo de processo produtivo;
- extração de água de aquífero subterrâneo para consumo final ou insumo de processo produtivo;
- lançamento em corpo de água de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou disposição final;
- uso de recursos hídricos com fins de aproveitamento dos potenciais hidrelétricos;
- outros usos que alterem o regime, a quantidade ou a qualidade da água existente em um corpo de água;

A escassez de recursos hídricos impõe a necessidade de ações visando à conservação e ao gerenciamento adequado deste recurso. Para tal, é fundamental que a outorga, como instrumento de gerenciamento, leve em conta a eficiência dos processos na análise dos requerimentos, procurando incentivar e promover o uso eficiente da água, principalmente nas regiões em que ocorrerem conflitos de uso. Nesse aspecto a prática de reuso pode ser um fator importante para viabilizar a solução de conflitos em regiões onde haja escassez de recursos hídricos, ou problemas referentes à qualidade dos mesmos. Dessa forma, é importante, também, que os órgãos outorgantes e gestores dos recursos hídricos procurem se informar sobre a prática de reuso e o consumo de água nas várias alternativas de processo, de forma a poder fundamentar decisões sobre o incentivo a essa prática.

Deve-se ressaltar que o reuso, em si, não é objeto de outorga, uma vez que não é uma interferência direta em corpo hídrico, mas que a sua adoção pode interferir no balanço hídrico do empreendimento, tanto do ponto de vista quantitativo como no qualitativo. Desta forma, assim como as alterações no processo produtivo devem ser objeto de licenciamento ambiental, as alterações no balanço hídrico que resultem em mudanças nas condições objeto da Resolução de outorga devem ser objeto de solicitação de alteração da outorga existente, de modo a possibilitar o uso eficiente da outorga como instrumento de gestão.

➤ **Cobrança pelo uso da água**

Em função de condições de escassez em quantidade e/ou qualidade, a água deixou de ser um bem livre e passou a ter valor econômico. Esse fato contribuiu com a adoção de um novo paradigma de gestão desse recurso ambiental, que compreende a utilização de instrumentos regulatórios e econômicos, como a cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

A experiência em outros países mostra que a cobrança pelo uso de recursos hídricos, mais do que instrumento para gerar receita, é indutora de mudanças pela economia da água, pela redução de perdas e da poluição e pela gestão com justiça ambiental. Isso porque cobra-se de quem usa ou polui.

O fundamento legal para a cobrança pelo uso da água no Brasil remonta ao Código Civil de 1916 que estabeleceu que a utilização dos bens públicos de uso comum pode ser gratuita ou retribuída, conforme as leis da União, dos Estados e dos Municípios, a cuja administração pertencerem. No mesmo sentido, o Código de Águas, Decreto – Lei nº 24.642/34, estabeleceu que o uso comum das águas pode ser gratuito ou retribuído, de acordo com as leis e os regulamentos da circunscrição administrativa a que pertencerem.

Posteriormente, a Lei nº 6.938/81, que trata da Política Nacional de Meio Ambiente, incluiu a possibilidade de imposição ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados ao meio ambiente e, ao usuário, da contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos.

Finalmente, a Lei nº 9.433/97 definiu a cobrança como um dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos e a Lei nº 9.984/2000, que instituiu a Agência Nacional de Águas – ANA, atribuiu a esta Agência, a competência para implementar, em articulação com os Comitês de Bacia Hidrográfica, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos de domínio da União.

Na esfera estadual, atualmente 24 Estados e o Distrito Federal já aprovaram suas Leis sobre Política e Sistema de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Todas as leis já aprovadas incluíram a cobrança pelo uso dos recursos hídricos como instrumento de gestão (ANA, 2005).

A cobrança no rio Paraíba do Sul (rio que passa por São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, e abastece 8 mil indústrias e companhias de saneamento), por exemplo, é feita em três parcelas (ANA, 2005):

- 1ª parcela – constitui a cobrança pelo volume de água captada no manancial, R\$ 0,008/m³;
- 2ª parcela – constitui a cobrança pelo consumo (vol. captado que não retorna ao corpo hídrico), R\$ 0,02/m³;
- 3ª parcela – constitui a cobrança pelo despejo do efluente no corpo receptor. O efluente pode ser não tratado (R\$ 0,02/m³) ou tratado com 0% de remoção de DBO (R\$ 0,02/m³) a 100 % de remoção de DBO (R\$ 0,00/m³ – custo zero).

A Figura 1.2 apresenta dados da arrecadação de cobranças feitas na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Observa-se ainda, na Tabela 1.1, algumas das aplicações dos recursos destas cobranças.

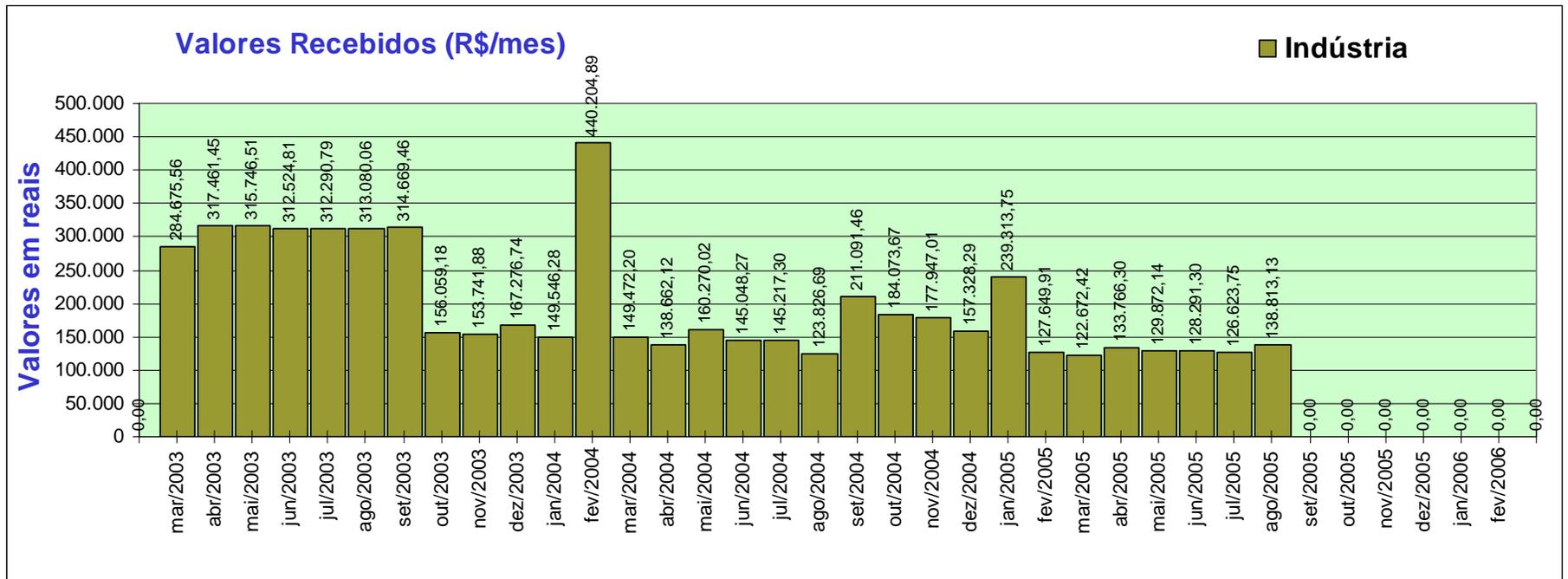
Cabe ressaltar que a CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgotos) opera e mantém a captação, tratamento, adução e distribuição de águas para abastecimento e a coleta, transporte, tratamento e destino final de esgotos, nos municípios conveniados do Estado do Rio de Janeiro.

As indústrias que fazem uso dos seus serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário ficam sujeitas às suas formas de cobrança. A fórmula de cálculo das tarifas da CEDAE obedece a alguns fatores básicos como: tipo de consumidor (pode ser comercial ou residencial), número de economias (unidades residenciais), número de dias de consumo e volume de água consumido apurado.

O instrumento da cobrança pelo uso de recursos hídricos constitui-se num incentivador ao reuso da água. O usuário que reutiliza suas águas reduz as vazões de captação e lançamento e conseqüentemente tem sua cobrança reduzida. Assim, quanto maior for o reuso, menor será a utilização de água e menor a cobrança.

Dependendo das vazões utilizadas, o montante de recursos economizados com a redução da cobrança em função do reuso pode cobrir os custos de instalação de um sistema de reuso da água na unidade industrial.

É importante citar, ainda, a Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) n.º20/86, que estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas, segundo seus usos, baseadas nos níveis de qualidade que devem possuir para atender às necessidades da comunidade. São estabelecidas condições limites para lançamento de efluente originário de qualquer fonte poluidora. A Resolução também determina que os órgãos estaduais competentes são responsáveis pelo estabelecimento de programas de controle de poluição e parâmetros para lançamento de efluentes. Estes parâmetros variam de acordo com a atividade industrial. Desta forma, a redução da vazão e concentração do efluente é uma medida para auxiliar o atendimento a tais parâmetros.



Fonte: Gerência de Cobrança ANA – 6/09/2005

Figura 1.2: Arrecadação de cobrança pelo uso de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul

Tabela 1.1: Aplicação dos recursos da cobrança na Bacia do Rio Paraíba do Sul

Apoio à Secretaria Executiva CEIVAP	587.096,00
Ações Emergenciais.	102.545,00
Controle de erosão: Intervenções de controle de erosão	3.600.000,00
Elaboração de Projetos: projetos de concepção básicos ou executivos de esgotamento sanitário	400.000,00
Implantação de Obras de Esgotamento Sanitário	14.080.000,00
Total:	18.769.641,00

Fonte: Dados apresentados pelo Conselho de Recursos Hídricos – Sistema FIRJAN – 23/07/2004

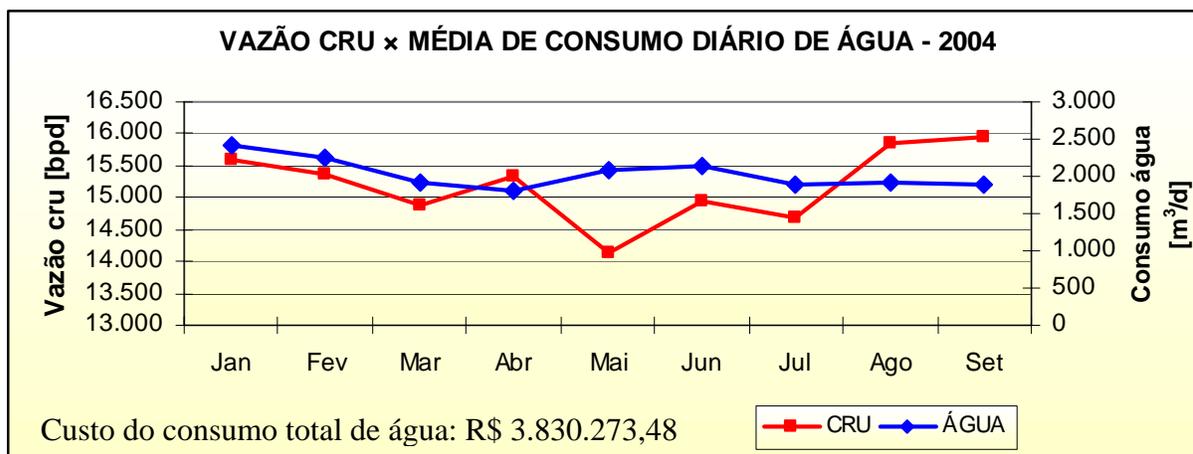
I.4. Consumo de Água nas Refinarias de Petróleo

Os dois sistemas de consumo intensivo de água em uma refinaria de petróleo são resfriamento de equipamentos e produção de vapor para geração de energia térmica. A vazão total de água de recirculação de uma refinaria de petróleo brasileira está estimada em 4 t/barril de petróleo processado, e a vazão de água para produção de vapor em torno de 9000 t/h. O consumo total de água fresca e recirculada varia na faixa de 3 a 11 t/barril de óleo refinado (Delgado, 2003).

A água de abastecimento usada para o resfriamento demanda um tratamento mais simples – filtração, clarificação e acerto na alcalinidade.

Para a geração de vapor, a água de abastecimento captada demanda um tratamento mais apurado – o insumo deve ser abrandado ou desmineralizado antes de alimentar as caldeiras de alta pressão, caso contrário, as paradas para limpeza aumentam, a operação dificilmente será satisfatória e a vida útil dos equipamentos diminui sensivelmente. A concentração mínima permissível de sais na água da caldeira, depende diretamente da classe de pressão que a caldeira trabalha. O cuidado deve ser dobrado quanto à presença de sais minerais, principalmente o sódio e a sílica. Esses sais podem aderir aos tubos das caldeiras formando películas isolantes devido à alta temperatura. Se isso ocorrer de forma acentuada, os tubos da caldeira podem romper-se. Essa desmineralização pode ser realizada através dos sistemas de osmose reversa, troca iônica ou eletrodialise. As duas primeiras tecnologias já são bastante difundidas nas indústrias nacionais, mas a opção por qualquer uma leva em consideração tanto a qualidade de água bruta quanto a qualidade que se quer chegar.

A Figura 1.3 ilustra o consumo de água, de uma refinaria brasileira de pequeno porte, versus a vazão de cru processada no ano de 2004. Observa-se que a refinaria obteve custos de aproximadamente 4 milhões de reais com consumo total de água em um período equivalente a 9 meses no ano de 2004. Este custo correspondeu a um consumo médio de 0,11 a 0,16 m³ / barril de óleo processado, conforme mostra a Figura 1.3.



Fonte: Dados obtidos da Refinaria de Petróleos de Manguinhos – (2004)

Figura 1.3: Gráfico do consumo de água versus a vazão de cru processado

Em uma refinaria de médio porte, a capacidade de descarte de efluentes é de 700 t/d, os quais poderiam ser reutilizados após tratamento adequado (Delgado, 2003).

Em um processo industrial de refino, os efluentes aquosos podem ser gerados a partir de situações onde a água entra em contato com o fluido de processo, como na dessalgação, na destilação a vapor e nas operações de lavagem ao longo da refinaria ou a partir do sistema de utilidades, como nos processos de tratamento da água de alimentação de caldeira, nas purgas de caldeira e de torres de resfriamento.

Verifica-se, no entanto, que existe nas indústrias grande possibilidade de reuso de efluentes. Para o reuso de efluentes industriais são necessários investimentos em tubulação, tanques, bombas, e algumas vezes no tratamento intermediário do efluente. Quando estes custos compensam o custo com abastecimento de água limpa e esgoto fornecido pelas redes municipais e com as taxas que serão cobradas pelos Comitês de Bacia Hidrográfica, o reuso torna-se uma alternativa viável. O efluente tratado pode ser usado no “make-up” de torres de resfriamento e caldeiras e às vezes dentro do próprio processo. Águas de lavagem podem ser reusadas em torres de resfriamento e caldeiras, quando submetidas antes a um tratamento avançado (nitrificação biológica, redução da dureza com soda e cal e remoção de fósforo, filtração, ajuste de pH, cloração).

A Petrobrás, por exemplo, constantemente vem desenvolvendo ações para redução do consumo, reuso de água e até mesmo a reciclagem do efluente. O trabalho envolve desde alterações em equipamentos que possam reduzir gastos – como a troca de selos de

bombas que são resfriados com água por selos mecânicos – até o reuso das correntes e a reciclagem do efluente.

Um dos projetos vem sendo realizado na Refinaria de Paulínia e tem por objetivo a redução do consumo de água e da vazão de efluentes através do reuso. O projeto, em estudo, permitirá a redução na captação de água no rio Jaguari a partir da conversão de uma corrente já exausta em água pronta para o reuso. Dentre as aplicações viáveis, estão a reutilização da água dos vasos destiladores nas torres de resfriamento (Revista Petro & Química, 2004).

A Refinaria Gabriel Passos e o Centro de Pesquisas da Petrobras instalaram, no final do ano de 2003, plantas-piloto – com vazões de 1 m³/h – para validação de tecnologias de tratamento de efluentes industriais para reuso. O projeto, que visa a seleção e a avaliação de tecnologias de filtração para o tratamento de efluentes, teve como primeira etapa a seleção de tecnologias e visitas técnicas às instalações no exterior que dispunham dos sistemas de tratamento pré-selecionados. As tecnologias identificadas como potenciais para eliminação de contaminantes estão sendo avaliadas em unidades-piloto para confirmação de sua viabilidade técnico-econômica. (Revista Petro & Química, 2004)

Dentre as tecnologias selecionadas estão processos mais simples – como a remoção de sólidos suspensos – até tratamentos mais complexos – como a filtração em membranas e a adsorção em carvão ativado. O grau de tratamento a ser aplicado dependerá da qualidade do efluente e do uso final da água.

Apesar de iniciativas importantes, nenhum dos exemplos citados acima tem como base de desenvolvimento um método sistemático para a identificação de soluções adequadas de reutilização, fazendo com que suas soluções não sejam diretamente transferíveis, mesmo entre indústrias similares. O reaproveitamento da água é definido por inspeção, sem nenhum procedimento sistemático, o que não garante a máxima reutilização da água, pois nem todas as alternativas de reuso são identificadas.

I.5. Minimização de Efluentes Aquosos e Integração de Processos

Historicamente, a poluição vem sendo considerada como um produto secundário inevitável ao progresso industrial. Entretanto, esta visão sofreu modificações e atualmente não é mais aceitável poluir sob o aspecto social, legal e/ou político. Ao invés de gerar e descartar rejeitos deve-se achar formas de produzir sem gerar poluição ou então com a recuperação e reutilização dos efluentes com potencial poluidor.

Em consonância com as mudanças na forma de visão da poluição, um grande número de diferentes abordagens para a síntese de processos industriais foi desenvolvido sob a visão da integração de processos, mudando consideravelmente a forma com que a síntese de processos era realizada. Em geral, essas tecnologias não criam novos equipamentos ou operações unitárias. Ao contrário, dão enfoque na forma mais efetiva de seleção e conexão de processos tecnológicos já existentes.

O objetivo da integração de processos é compatível com a filosofia de prevenção de poluição. Uma das características principais das técnicas de integração de processos é o aspecto de conservação, isto é, o aumento da eficiência do processo obtido com a minimização do uso e/ou com a maximização da recuperação de energia e materiais. Além disso, a prevenção de poluição depende do projeto global do processo. A técnica de integração de processos fornece a base para a análise e desenvolvimento de projetos em sua totalidade, podendo então ser empregada para atingir os objetivos da prevenção de poluição.

Na integração de processos existem vários métodos sistemáticos de síntese de processos que vêm sendo utilizados com sucesso em aplicações de prevenção de poluição. Eles podem ser classificados em três linhas, em função da ferramenta utilizada: Sistemas Especialistas, Procedimento Algoritmo e Programação Matemática.

- **Sistemas Especialistas** – Este termo é utilizado para descrever os métodos de síntese de processos e de integração de processos construídos com base no conhecimento acumulado de idéias já provadas. Nesse conjunto estão incluídos os métodos heurísticos, onde a seqüência lógica da evolução do fluxograma segue regras geradas com base em experiências prévias. Muitas vezes essas regras permitem a identificação e avaliação de opções de minimização de rejeitos.
- **Procedimentos Algoritmos** – Nesta linha pode-se incluir a Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, também conhecida como Tecnologia Pinch, que é uma técnica de análise sistemática do comportamento de correntes de processos industriais baseada em fundamentos da termodinâmica. É amplamente utilizada para definir possíveis mudanças no processo para a redução do consumo de energia. Também é aplicada para indicar opções para a redução do consumo de água de processo em plantas industriais através do seu reuso e/ou reciclo.
- **Programação Matemática** – Existe uma grande variedade de abordagens de otimização numérica, que vai desde a simulação de processos com modelos matemáticos simples até sofisticados métodos de programação matemática. O propósito do procedimento (por exemplo, minimizar a emissão de efluentes ou maximizar o potencial econômico do processo) é representado pela chamada função objetivo. O seu valor é maximizado ou minimizado através de um processo de otimização que deve satisfazer restrições de igualdade, representadas, por exemplo, por equações de balanço material e de energia, equações impostas para o processo e restrições termodinâmicas. Há também restrições de desigualdade que podem ser de natureza ambiental (concentração de alguns poluentes deve ser menor que um certo nível), técnica (temperatura, pressão e/ou vazão não devem ultrapassar um determinado valor) e termodinâmica (valores positivos da força motriz em processos de transporte de massa e energia).

A aplicação da integração de processos na minimização de efluentes tem como objetivo garantir a meta de menor consumo de água e geração de efluentes, com menor custo do tratamento do efluente final, através do reuso ou regeneração com ou sem reuso.

Diversos procedimentos para tratamento de efluentes no descarte (“end-of-pipe”) foram desenvolvidos como forma de controlar a poluição causada pela emissão de efluentes aquosos, rejeitos e emissões gasosas. A partir da década de 80 surgiram estudos para minimizar a geração de efluentes como prevenção à poluição. Embora toda atividade industrial contribua para a poluição, o controle da poluição no final do processo é necessário mesmo quando medidas preventivas são utilizadas. A vantagem da prevenção da poluição é que todas as possibilidades para reduzir a poluição foram analisadas e aplicadas, reduzindo assim os custos com tratamentos final do efluente. Uma das soluções para minimizar a geração de efluentes é reduzir o consumo de água limpa e maximizar o reuso de efluentes.

Entre as diversas técnicas de prevenção à poluição tem-se que a vazão de água contaminada pode ser reduzida por técnicas de segregação através da separação de contaminantes tóxicos e perigosos, dos contaminantes não tóxicos, que podem ser recuperados da corrente de efluentes. Esta recuperação é possível com o uso de tanques para armazenamento de efluentes para serem reusados no processo. A segregação da corrente onde ela é gerada, com tratamento do contaminante perigoso separado do não perigoso, pode permitir o reuso desse efluente reduzindo o volume final a ser tratado. Outra técnica de segregação é coletar e reusar no produto, o resíduo de outra parte do processo. Por exemplo, na fabricação de tinta preta, pode-se aproveitar o excedente a fabricação de tintas de outras cores. Isto também pode ser conseguido através de intercâmbio com outras empresas através da “bolsa de resíduos”

A redução do volume de efluentes também pode ser obtida por técnicas de concentração que consistem de tratamentos físicos como filtração por gravidade ou vácuo, evaporação, ultra ou nano filtração, osmose reversa, vaporização, filtro prensa, secagem e compactação (Freeman, 1998).

Outra forma de minimizar a vazão de efluente é através de modificações no processo com a instalação de novos equipamentos ou alterações em equipamentos em operação. Aumentar a eficiência de um processo de produção também pode reduzir a geração de efluentes. A eficiência pode ser melhorada por melhorias na operação, aumento na produtividade, programação da produção, otimização de parâmetros operacionais como temperatura e pressão, por manutenções programadas, mudanças de matérias primas tóxicas por outras menos tóxicas e por modificações no produto. Finalmente, o efluente pode ser seletivamente removido durante o processo, o efluente pode ser reusado e/ou reciclado. Isto produz uma redução direta na quantidade de água limpa gasta no processo e na quantidade de efluentes a ser tratado (Salveski e Bagajewicz, 2000).

O conceito de “descarte zero” de efluentes é aplicado quando há total eliminação de substâncias tóxicas ou quando o circuito de água é fechado com descarte zero de efluentes. O circuito fechado é uma alternativa viável quando o efluente no final do processo mesmo com alguns contaminantes, pode ser reusado no processo (Bagajewicz, 2000).

Desconsiderando a possibilidade de fazer grandes modificações na estrutura do processo para reduzir a demanda inerente de água, existem três formas para reduzir a geração de efluentes líquidos (Gomes, 2002):

- **Reuso:** o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa operação. Desta forma, consegue-se reduzir o consumo de água primária. Normalmente, a carga de contaminantes na corrente permanece inalterada (Figura 1.4.a).
- **Regeneração com reuso:** o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração (Figura 1.4.b).
- **Regeneração com reciclo:** o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente há uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na sua carga de contaminantes (Figura 1.4.c).

É importante diferenciar a regeneração com reuso da regeneração com reciclo, já que o reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

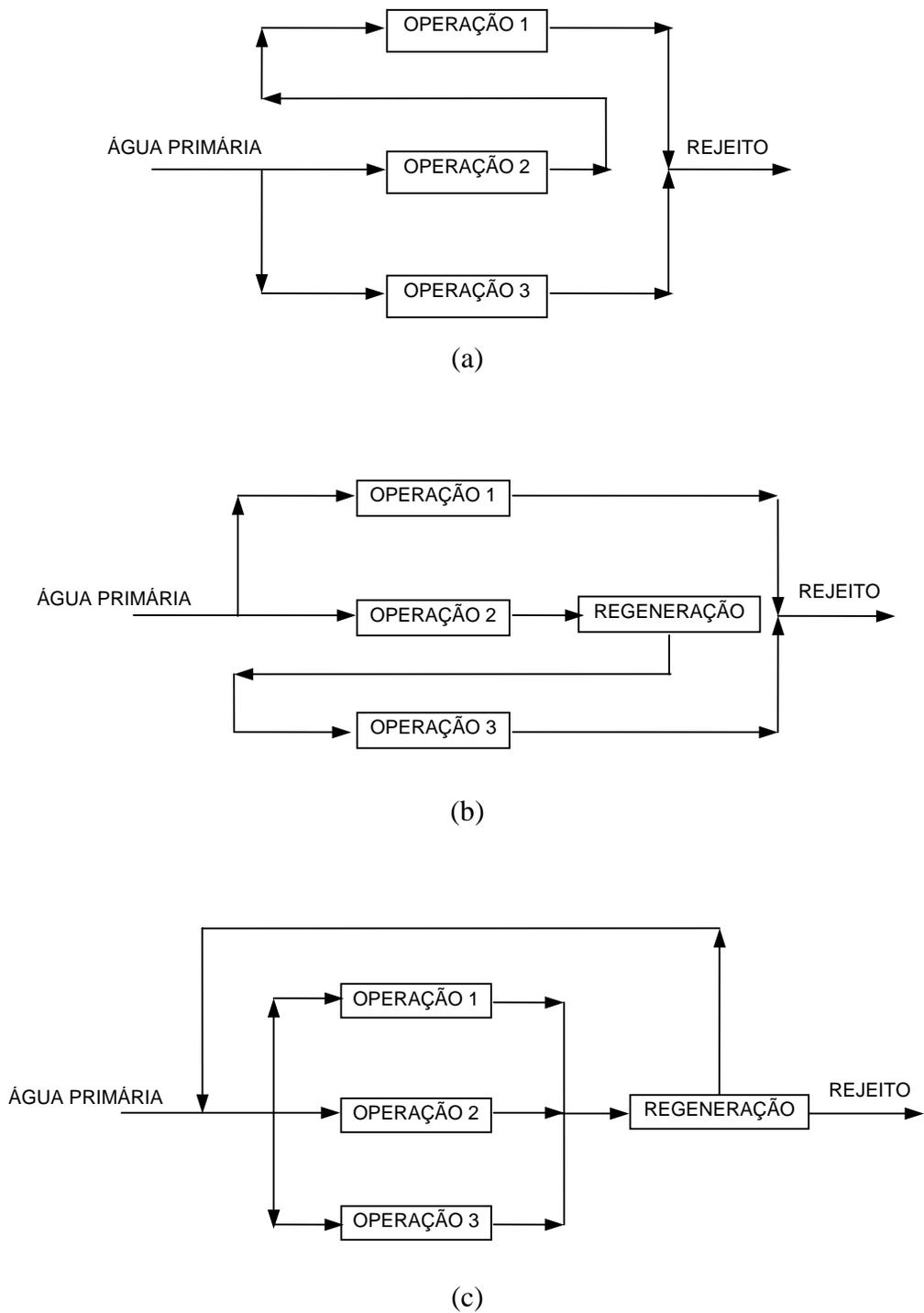


Figura 1.4: Minimização do consumo de água primária via (a) reuso; (b) regeneração com reuso; (c) regeneração com reciclo.

I.6. Objetivo do Trabalho

Diversas metodologias têm sido propostas com o objetivo de minimizar efluentes aquosos. Um procedimento algorítmico bastante utilizado é o Algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA), que procura determinar a melhor combinação possível entre as correntes de efluentes aquosos dos diversos processos com objetivo de minimizar os custos a elas vinculados.

Visto que as Refinarias de Petróleo são grandes consumidoras de água, é de elevado interesse para o setor o estudo sistemático de redes de equipamentos que consomem água nestas plantas de processo.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo:

- Testar e comparar alguns procedimentos, dentro do DFA, que levem em conta a possibilidade de utilização da regeneração com reuso;
- Usar dados típicos de uma refinaria de petróleo do Sistema Petrobrás na avaliação dos resultados dos procedimentos analisados.

I.7. Descrição Sucinta dos Próximos Capítulos

O presente trabalho está organizado em cinco capítulos nos quais o objetivo do trabalho é atingido de forma gradual.

No Capítulo II é feita a descrição do processo de refino e são apresentados os dados da refinaria de petróleo utilizados no presente trabalho.

O Capítulo III apresenta o procedimento proposto neste trabalho, considerando as opções de máximo reuso, regeneração descentralizada com reuso e regeneração centralizada com reuso. São analisadas regenerações com eficiências distintas e ao final do capítulo as opções são comparadas quanto aos respectivos consumos de água.

No Capítulo IV é feita a avaliação econômica das redes obtidas a partir dos procedimentos propostos no Capítulo III.

Finalmente, as conclusões são apresentadas no Capítulo V.

Capítulo II

Descrição do Processo

II.1. O Refino de Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variável. Contém ainda uma apreciável quantidade de impurezas como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio.

É encontrado a profundidades variáveis, tanto no subsolo terrestre como do marítimo. Segundo os geólogos, sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e de vegetais, depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos. Com o passar do tempo, outras camadas foram se depositando sobre esses restos de animais e vegetais. A ação do calor e da pressão, causados por essas novas camadas, transformou aquela matéria orgânica em petróleo. Por isso, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreu essa acumulação de material orgânico, as chamadas bacias sedimentares.

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz a gasolina, o combustível de aviação, o gás de cozinha, os lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas - e até mesmo energia elétrica. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil e por 45% de toda a energia nos Estados Unidos (Petrobrás, 2005).

O Refino, o transporte e a comercialização formam a cadeia do abastecimento, um setor que envolve unidades industriais (as refinarias), uma extensa rede de dutos, dezenas de navios e terminais marítimos. Tudo isso funcionando de acordo com um planejamento cuidadoso, para garantir o abastecimento de derivados do petróleo a todos os pontos do país.

Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos pelos quais se obtém grande diversidade de derivados: gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás de cozinha, gasolina, naftas, óleo diesel, gasóleos, querosenes de aviação e de iluminação, óleo combustível, asfalto, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos. As parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene.

Algumas propriedades físicas gerais são utilizadas para identificação dos petróleos, como densidade relativa e viscosidade. Na comercialização, o ponto predominante e altamente explorado é aquele que se refere ao teor de elementos leves,

ou seja, que produzem derivados mais rentáveis comercialmente. O American Petroleum Institute - API resolveu classificar os petróleos de uma maneira que não deixasse dúvidas quanto ao teor de elementos leves, e para tal adotou o grau API. Quanto maior o grau API do óleo, menor é a sua densidade relativa, o que equivale a dizer que o óleo é mais leve, portanto mais rico em voláteis (partes leves), ou seja, tem maior valor comercial.

De acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, o petróleo bruto pode variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto. Há aqueles que possuem alto teor de enxofre, outros apresentam grandes concentrações de gás sulfídrico, por exemplo. Quanto ao aspecto, há petróleos pesados e viscosos, e outros leves e voláteis. Da mesma forma, o petróleo pode ter uma ampla gama de cores, desde o amarelo claro, semelhante à gasolina, chegando ao verde, ao marrom e ao preto. Com tão grande variedade de tipos de matéria-prima, a tarefa inicial no processo de refino é conhecer exatamente o petróleo a ser processado, por meio de análises de laboratório. Existem, porém, refinarias já projetadas para refinar determinado tipo de petróleo.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica, pela qual passa todo o óleo cru a ser beneficiado. Ela se realiza em torres de dimensões variadas, que possuem, ao longo da coluna principal, uma série de pratos perfurados em várias alturas, um para cada fração desejada. O petróleo é pré-aquecido e introduzido na metade da torre de destilação. Como a parte de baixo da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos tendem a subir e se condensar ao passarem pelos pratos. Nessa etapa, são recolhidos como derivados da primeira destilação, principalmente, gás, gasolina, nafta e querosene. Essas frações, retiradas nas várias alturas da coluna, ainda necessitam de novos processamentos e tratamentos, para se transformarem em produtos ou servirem de carga para outros derivados mais nobres.

As frações mais pesadas do petróleo, que não foram separadas na primeira destilação, descem para o fundo da torre e vão constituir o resíduo ou a carga para uma segunda destilação, onde recebem mais calor, agora sob vácuo. O sistema é mais complexo, mas segue o mesmo processo dos pratos que recolhem as frações menos pesadas, praticamente o óleo diesel e o óleo combustível. Na parte de baixo, é recolhido novo resíduo, que será usado para produção de asfalto ou como óleo combustível pesado.

A seção de pré-aquecimento e dessalinização, que antecede as seções de fracionamento, tem por finalidade a remoção de sais, água e sólidos em suspensão. Esses contaminantes atuam baixando a eficiência da unidade de destilação e limitando seu tempo de campanha. A presença de sais de cloro, como o $MgCl_2$ e o $CaCl_2$ leva, sob ação do calor, à formação de HCl, que migra para o topo das torres de destilação provocando corrosão e com isso reduzindo espessuras e/ou causando furos de linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores conduzindo a produtos finais (combustíveis) de qualidade inferior. Os sais e sólidos presentes depositam-se em trocadores de calor e tubos de fornos causando entupimentos, baixando a eficiência de troca térmica e levando a superaquecimento local. Já os sais e sedimentos atuam como catalisadores para deposição de coque no interior de tubos, provocando entupimentos e redução na transferência de calor nos equipamentos (Abadie, 2001 e Thomas, 2001).

A terceira etapa do refino consiste no craqueamento, que pode ser térmico ou catalítico, sendo este último também conhecido como FCC. O princípio desses processos é o mesmo, e se baseia na quebra de moléculas longas e pesadas dos hidrocarbonetos, transformando-as em moléculas menores e mais leves. O craqueamento térmico exige pressões e temperaturas altíssimas para a quebra das moléculas, enquanto no catalítico o processo é realizado com a utilização de um produto chamado catalisador, substância que favorece a reação química, sem entrar como componente do produto. Uma série de outras unidades de processo transformam frações pesadas do petróleo em produtos mais leves e colocam as frações destiladas nas especificações adequadas para consumo.

A quarta etapa consiste nos processos de acabamento dos derivados do petróleo. Os tratamentos, que têm por fim a retirada dos compostos indesejáveis dos derivados já produzidos, podem ser de natureza química ou física. Os de natureza química compreendem o tratamento ácido, o alcalino e ainda o que transforma ou elimina os compostos de enxofre, graças a processos de oxidação, eliminação, decomposição catalítica e hidrogenação.

Se uma gasolina de craqueamento for submetida a um tratamento ácido, serão obtidas melhorias de cor e diminuição do conteúdo de gomas e teor de enxofre. Os óleos lubrificantes, submetidos a tratamento idêntico, sofrem aumento de resistência à oxidação e melhoria de cor. A reação do querosene consiste num melhor ponto de fuligem, eliminação dos ácidos naftênicos e diminuição do teor de enxofre.

Nos processos de transformação de compostos sulfurados, os mais conhecidos são: Doctor, Coper, Sweetning, Hipoclorito, Merox, Bender e hidrotreatamento (HDT – tratamento com hidrogênio). Todos esses processos têm por fim eliminar da gasolina os compostos indesejáveis do enxofre, melhorar o cheiro do combustível e excluir os compostos corrosivos.

No início da indústria do petróleo, os tratamentos mais usados eram os do tipo "adoçamento", isto é, em vez de extrair os compostos de enxofre indesejáveis, eles eram transformados em compostos menos agressivos. Atualmente, com as exigências de proteção ao meio ambiente e a conseqüente redução nos teores máximos de enxofre permitidos nos derivados de petróleo, a indústria petrolífera optou pela linha de tratamento com hidrogênio, onde os compostos de enxofre são removidos, para, em uma outra unidade, produzirem enxofre sólido para o mercado.

Entre os principais tratamentos de natureza física destacam-se os de extração por solventes, de filtração e de absorção.

Por último, podemos citar as unidades que têm como objetivo enquadrar os derivados de petróleo de acordo com as especificações do órgão que determina e monitora a qualidade de combustíveis no país (no Brasil, a ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), visando proporcionar um bom funcionamento aos motores, a saúde dos que os manipulam, a preservação do meio ambiente e evitar práticas de adulteração e sonegação fiscal. Um exemplo, é a unidade de MTBE responsável por manter a octanagem da gasolina elevada utilizando o aditivo metilterciariobutil éter (MTBE) (Pontes, 2002).

Uma gasolina para consumo é constituída pela mistura de duas, três ou mais correntes obtidas nos diferentes processos de refinação, podendo ainda receber a adição de outros compostos como o tolueno ou xilenos, álcoois como o metanol ou etanol anidros, além de outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais pode-se citar antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, etc.

Antes da década de 70, eram utilizados aditivos à base de chumbo como o CTE ou CTM (chumbotetraetila e chumbotetrametila). No entanto, após esforços mundiais para diminuir a poluição causada pelos gases de escape dos veículos, as entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para a emissão dos principais poluentes: o CO (monóxido de carbono), os HC (hidrocarbonetos não queimados) e os NOx (óxidos de nitrogênio). Esses limites, cada vez mais severos, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e a lançarem mão de dispositivos especiais, os conversores catalíticos, para reduzir os poluentes. Como consequência houve também a eliminação de derivados de chumbo da gasolina uma vez que esse metal envenenava os catalisadores utilizados além de ser ele próprio um poluente que causa sérios danos à saúde humana (Pontes, 2002).

O esquema simplificado dos processos de refino de petróleo pode ser visualizado na Figura 2.1, enquanto na Figura 2.2 encontra-se a foto de uma das refinarias do Sistema Petrobrás.

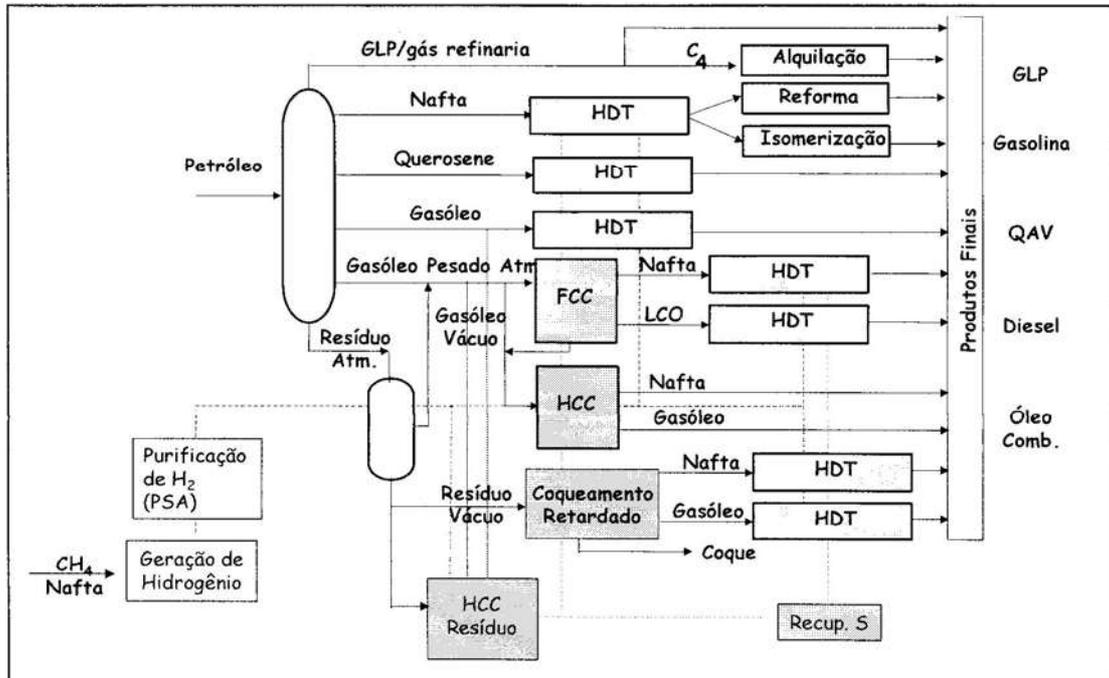


Figura 2.1: Esquema simplificado dos processos de refino (Araújo *et al.*, 2005)



Figura 2.2: Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) - Canoas – RS

II.2. Tratamento e Reuso de Efluentes no Refino

Conforme apresentado no Capítulo I, os processos de refino de petróleo demandam grande quantidade de água. Esse consumo é bem acentuado nas operações de resfriamento de correntes e na produção de vapor como fonte de energia. No entanto, observa-se também um consumo de água razoável nas diversas unidades de processo, como as unidades de destilação, craqueamento catalítico, dessalgação, hidrotratamento e outras. Na Figura 2.3 pode-se observar o uso da água em uma unidade de destilação atmosférica.

Um consumo de água elevado implica em uma maior geração de efluentes. Há então a necessidade de minimizar essa geração, reduzir o consumo de água limpa e maximizar o reuso de efluentes.

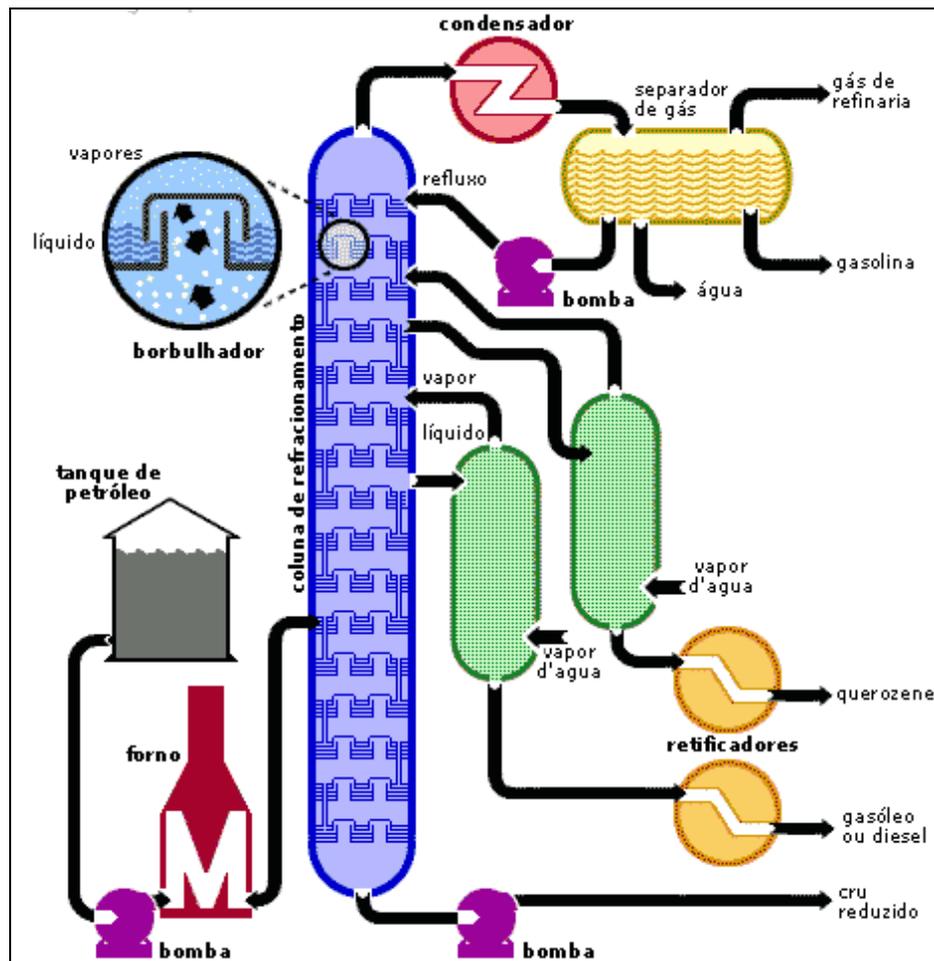


Figura 2.3: Esquema de uma unidade de destilação atmosférica

As técnicas de refino a serem adotadas diferem de acordo com as características do óleo que é processado, o que faz com que cada refinaria tenha um perfil de processamento diferente. Do mesmo modo, o processamento do petróleo gera resíduos normalmente em quantidades não muito variáveis, porém a concentração de determinadas impurezas, tais como compostos de nitrogênio, enxofre e fenóis sofre muitas variações dependendo do tipo de óleo. Assim, o uso de petróleos leves com baixos teores de enxofre e nitrogênio, por si só, já diminui bastante a concentração desses contaminantes no efluente gerado.

Geralmente, a caracterização dos efluentes é feita através da especificação de seu volume / vazão, do tipo de contaminante e das respectivas cargas (concentrações) dos contaminantes presentes.

Em uma refinaria de petróleo, os efluentes gerados em cada etapa do processo contêm tipicamente como contaminantes amônia, sulfetos, cianetos, cloretos, fenol, óleo e sólidos suspensos. De acordo com Leprince (2001), em uma refinaria de porte médio, o efluente pode apresentar 0,5 m³/t, sólidos suspensos totais de 12,5 g/t, DQO de 12,5 g/t, nitrogênio total 10 g/t, hidrocarbonetos 12,5 g/t e fenóis 0,125 g/t.

Os condensados das colunas de destilação representam a maior fonte de geração de efluentes líquidos, que seguem para a unidade de tratamento de águas ácidas. A água ácida gerada periodicamente no sistema de tratamento de água para caldeira também é uma grande fonte de efluente, que em seguida é neutralizada e descartada. O processo de dessalinização do petróleo gera um efluente com grande quantidade de sais, o qual é enviado para a estação de tratamento de efluentes de final de linha. O restante dos efluentes líquidos, como por exemplo os drenos de água de tanque de petróleo e chuva, é normalmente acrescentado à água tratada ou enviado para um tanque de acumulação, para posterior separação de óleo e tratamento biológico.

Devido à complexidade da composição dos efluentes industriais, são necessárias as associações de diversos níveis de tratamento para a obtenção de efluentes com as qualidades requeridas pelos padrões de lançamento.

A definição do processo de tratamento deve considerar: custos de investimentos e custos operacionais (energia requerida, produtos químicos, mão-de-obra, manutenção, controle analítico e geração de resíduos), área disponível para a implantação do tratamento, clima, legislação, a classe do corpo receptor, proximidade de residências, direção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e controle operacional.

O processo de tratamento de efluentes em instalações petroquímicas consiste basicamente de três etapas (Giordano, 2005):

- 1ª etapa – tratamento preliminar que consiste na remoção de areia e na separação de água e óleo por diferença de densidade. Esse tratamento pode ser realizado em separadores (SAO) de água e óleo (caixas separadoras tipo API, TPI).
- 2ª etapa – tratamento primário para a clarificação físico-química dos efluentes (remoção de óleos emulsionados, metais pesados, sulfetos e compostos orgânicos tóxicos). Nesse caso podem ser utilizados flutadores a ar dissolvido ou ejetado, associados a produtos coagulantes e floculantes. A remoção do material flotado pode ser realizada por raspagem ou escoamento superficial.
- 3ª etapa – tratamento secundário que se destina à remoção de matéria orgânica biodegradável dissolvida ou coloidal. Nesta etapa podem ser utilizadas as lagoas aeradas ou lodos ativados, que consistem em processos de tratamento biológico que têm como princípio utilizar a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão como substrato para microorganismos tais como bactérias, fungos e protozoários, que a transformam em gases, água e novos microorganismos.

Existe ainda o tratamento terciário que promove a melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual; turbidez (remoção de colóides, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários); e desinfecção do efluente tratado.

O tratamento terciário pode ser usado como uma complementação do tratamento de efluentes existente, permitindo adequar os efluentes às normas estabelecidas pela legislação ambiental e possibilitando o seu reuso. Para tais finalidades é feita a instalação de unidades necessárias ao polimento, tais como: sistemas de filtração em membrana; oxidação química; desinfecção; neutralização de pH; floculação e sedimentação; etc.

Novas tecnologias estão sendo incorporadas para o tratamento de resíduos e efluentes como é o caso do sistema de biodisco – utilizado para tratar efluentes líquidos com altos índices de nitrogênio amoniacal. O sistema funciona como complemento às lagoas de tratamento biológico, as quais, em geral, não são suficientes para remoção do nitrogênio amoniacal.

O sistema de biodisco consiste em uma chapa circular, com colônias de bactérias aderidas, que permanece girando semi-submersa no tanque para onde são canalizados os efluentes. A aeração constante do sistema estimula a degradação dos poluentes orgânicos, da amônia e dos fenóis que, porventura, escaparam das fases primária e secundária.

Nos casos de redução da água e da vazão de efluentes através do reuso, o objetivo é garantir a qualidade do efluente tratado com a do uso a que estiver destinado.

Além do reuso do efluente a partir do seu polimento após o tratamento secundário, pode-se optar por converter uma corrente já exausta em água pronta para ser reutilizada, reduzindo o volume do efluente final enviado para a estação de tratamento e aumentando o grau de qualidade do mesmo, o que diminui os custos com o tratamento de final de linha. Por outro lado, faz-se necessária a utilização de processos de regeneração que possibilitem a conversão da corrente exausta em uma corrente de reuso com o grau de qualidade exigido no seu destino.

Os processos de regeneração são específicos para determinados contaminantes, e a eficiência varia de acordo com o sistema de tratamento empregado e o contaminante a ser removido.

Diversas tecnologias podem ser empregadas na remoção dos vários contaminantes. Um exemplo é o sistema de stripper, bastante usado no tratamento de águas ácidas.

Outro processo conhecido são as resinas de troca iônica, usadas na remoção de sólidos dissolvidos. O processo consiste em passar o efluente por colunas de resinas ativas de cargas positivas e negativas. As cargas positivas removem os contaminantes catiônicos e as negativas removem os aniônicos. Essas resinas podem ser regeneradas passando uma solução ácida (resina catiônica) ou básica (resina aniônica) ao longo das colunas.

A Tabela 2.1 identifica as operações e processos para remoção de determinados contaminantes, e respectivas eficiências (Metcalf & Eddy, 1991 e Doerr *et al.*, 1998). Na Tabela 2.2, é considerada a eficiência de remoção de contaminantes para algumas tecnologias de tratamento (Moura, 2002). Nesta última abordagem, os contaminantes foram agrupados em três tipos: sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e compostos orgânicos.

As tecnologias a serem usadas para o tratamento de correntes exaustas, visando o seu reuso, devem ser selecionadas de acordo com suas eficiências de eliminação dos contaminantes relevantes para a operação que receberá a corrente regenerada. Deve ser considerada, também, a viabilidade técnico-econômica das tecnologias identificadas como potenciais.

Tabela 2.1: Processos e operações usados para redução de parâmetros de contaminação e respectivas eficiências

Fonte: Metcalf & Eddy (1991)

Parâmetros de Contaminação	tratamento 1.º	lodos ativados	Nitrificação	Desnitrificação	Filtro biológico	Discos Biológicos	coagulação-floc-sedimentação	filtração após lodos ativados	adsorção carvão	Arraste de amônia	troca iônica	Desinfecção com cloro	osmose inversa	Escoamento à superfície	Infiltração-percolação	Cloração	ozônio	irrigação
DBO	X	a	a	0	A	a	+	X	+		c		+	+	+		0	+
DQO	X	a	a	0	A		+	X	X	0	X		+	+	+		+	+
TSS	+	a	a	0	A	a	b	+	+		a		+	+	+			+
N-NH3	0	a	a	X		a	0	X	X	a	a	+	+	+	+			+
N-NO3				+				X	0		a			X				
Fósforo	0	X	+	+			+	+	+				+	+	+			+
Alcalinidade		X					X	+							X			
óleos e graxas	+	+	+				a		X					+	+			+
coliformes totais		+	+		0		+		+			+		+	+	+	+	+
TDS											a		+					
Arsênio	X	X	X				X	+	0									
Bário		X	0				X	0										
Cádmio	X	+	+		0	X	+	X	0						0			
Cromo	X	+	+		0	+	+	X	X									
Cobre	X	+	+		+	+	+	0	X						+			
Flúor							X		0						X			
Ferro	X	+	+		X	+	+	+	+		a							
Chumbo	X	+	+		X	+	+	0	X						X			
Manganês	0	X	X		0		X	+	X				+					
Mercurio	0	0	0		0	+	0	X	0									
Selênio	0	0	0				0	+	0									
Prata	0	+	+		X		+		X									
Zinco	X	X	+		+	+	+		+						+			
Cor	0	X	X		0		+	X	+				+	+	+		+	+
Espuma	X	+	+		+		X		+				+	+	+		0	+
Turbidez	X	+	+	0	X		+	+	+		a		+	+	+			+
COT	X	+	+	0	X		+	X	+	0	0		+	+	+		+	+
Cloretos											a							

símbolos: 0 = 25% remoção da concentração de entrada

X = 50%

+ = >50%

a>90%, b>75%, c= 20-80% (Fonte: Doerr *et al.*, 1998)

Tabela 2.2: Eficiência dos processos de regeneração para contaminantes agrupados em sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e compostos orgânicos.

Fonte: Moura (2002)

Sólidos suspensos:

Processo	Eficiência (%)
Centrifugação	85
Macrofiltração	90
Microfiltração	90
Ultrafiltração	90
Nanofiltração	90

Sólidos dissolvidos:

Processo	Eficiência (%)
Eletrodialise inversa	50
Evaporação	95
Troca iônica	90
Osiose inversa	85

Compostos orgânicos:

Processo	Eficiência (%)
Tratamento biológico	90
Carvão ativado	90
Oxidação química	80
Extração por solvente	60

II.3. Balanço Hídrico do Processo

O estudo desenvolvido no presente trabalho utiliza como base um fluxograma de processo (Figura 2.4) representativo de uma refinaria de petróleo brasileira (aqui não identificada) pertencente ao Sistema Petrobrás. Os dados de consumo de água industrial e desmineralizada do processo, assim como os dados de vazão e concentração de contaminantes das correntes de efluentes aquosos são representativos de valores médios obtidos dessa refinaria, servindo apenas como exemplo da aplicabilidade da metodologia de estudo frente à realidade do meio industrial. A identificação das correntes do fluxograma de processo utilizado pode ser visualizada na Tabela 2.3.

A Tabela 2.4 apresenta a descrição das correntes das operações do balanço hídrico do processo e a Tabela 2.5 apresenta a descrição das correntes das operações de tratamento de efluentes com as respectivas eficiências de remoção.

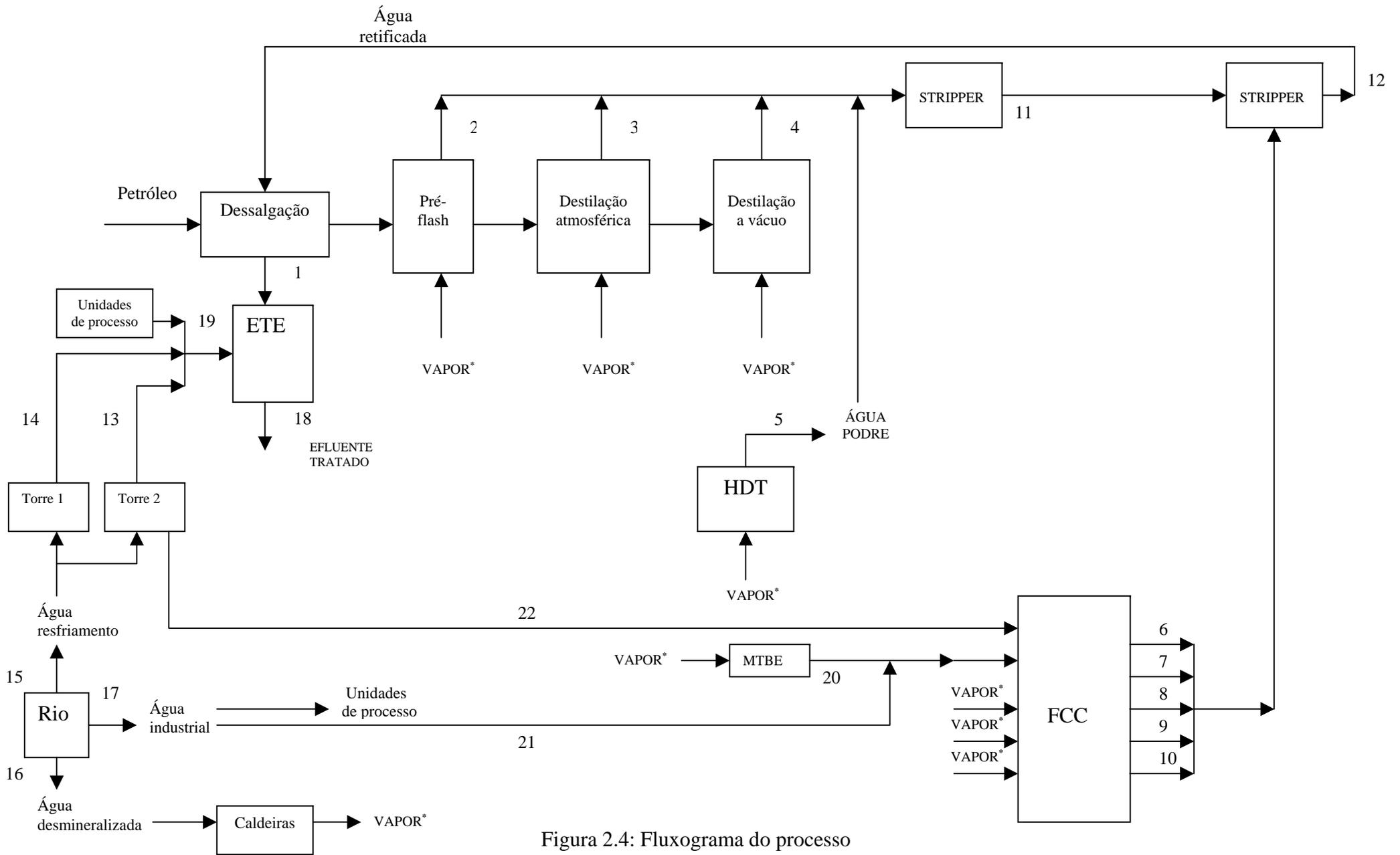


Figura 2.4: Fluxograma do processo

Tabela 2.3: Identificação das correntes do fluxograma do processo

Corrente	Vazão (t/h)	pH	NH ₃ (ppm)	S ²⁻ (ppm)	CN ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Fenol (ppm)	Óleo (ppm)	
1	128,50	7,41	92,56	9,18	4,25	1618,33	2,55	47,63	
2	8,00	6,50	774,03	1092,18	41,08	28,61	44,78	87,90	
3	19,00	5,24	191,25	268,27	3,25	132,67	113,78	8,20	
4	17,00	5,06	144,14	140,73	1,78	75,40	23,64	1359,05	
	44,00	5,40	279,01	368,79	9,56	91,62	66,40	544,61	
5	10,00	7,72	7707,67	22838,33	33,80	75,40	54,73	10507,30	
6	5,00	6,85	7,53	5,00	1,47	104,93	0,02	6,79	
7	22,00	8,66	6638,00	10475,00	52,83	103,60	33,40	1049,80	
8	32,00	9,04	3072,25	2800,00	13,19	29,23	230,83	214,55	
9	5,50	9,04	8801,00	6850,25	53,66	30,55	205,23	182,03	
10	10,00	7,86	3196,75	4004,00	43,25	23,50	187,83	73,41	
	74,50	8,62	4359,18	5339,48	31,13	55,60	149,38	425,91	
11	54,00	9,18	19,96	14,02	2,41	25,25	101,85	30,23	
12	128,50	8,47	74,66	43,17	2,49	16,06	72,88	24,90	
13	25,00	7,14	0,27	3,21	0,01	109,58	0,02	25,00	
14	9,00	5,39	0,19	15,95	1,95	235,50	0,05	42,32	
	34,00	6,68	0,25	6,58	0,52	142,91	0,03	29,58	
15	456,00	6,78	0,07	0,16	0,01	9,70	0,05	3,34	
16	113,50	8,00	água desmineralizada, contaminante zero						
17	232,00	6,78	0,07	0,16	0,01	9,70	0,05	3,34	
18	384,50	7,49	0,54	1,22	0,01	519,33	0,03	9,32	
	25,00	7,14	0,27	3,21	0,01	109,58	0,02	25,00	
	9,00	5,39	0,19	15,95	1,95	235,50	0,05	42,32	
	222,00	5,38	76,07	15,21	-0,07	731,12	0,43	13903,65	
19	256,00	5,55	66,00	14,06	0,01	653,00	0,38	12061,00	
20	12,00	6,11	1,31	1,26	1,26	15,62	0,08	5,86	
21	10,00	6,78	0,06	0,16	0,01	9,70	0,05	3,34	
22	5,00	7,14	0,27	3,21	0,01	109,58	0,02	25,00	

Tabela 2.4: Descrição das correntes das operações do balanço hídrico do processo

Operações	Vazões (t/h)	Contaminantes	Ce (ppm)	Cs (ppm)
1- Dessalgação	128,50	pH	8,47	7,41
		NH ₃	74,66	92,56
		S ²⁻	43,17	9,18
		CN ⁻	2,49	4,25
		Cl ⁻	16,06	1618,33
		Fenol	72,88	2,55
		Óleo	24,90	47,63
2- Destilação	44,00	pH	8	5,40
		NH ₃	0	279,01
		S ²⁻	0	368,79
		CN ⁻	0	9,56
		Cl ⁻	0	91,62
		Fenol	0	66,40
		Óleo	0	544,61
3- HDT	10,00	pH	8	7,72
		NH ₃	0	7707,67
		S ²⁻	0	22838,33
		CN ⁻	0	33,80
		Cl ⁻	0	75,40
		Fenol	0	54,73
		Óleo	0	10507,30
4 - Torre 1	9,00	pH	6,78	5,39
		NH ₃	0,07	0,19
		S ²⁻	0,16	15,95
		CN ⁻	0,01	1,95
		Cl ⁻	9,70	235,50
		Fenol	0,05	0,05
		Óleo	3,34	42,32
4.1 - Torre 1 (perda por evaporação)	73,00	pH	6,78	
		NH ₃	0,07	
		S ²⁻	0,16	
		CN ⁻	0,01	
		Cl ⁻	9,70	
		Fenol	0,05	
		Óleo	3,34	

5 - Torre 2	30,00	pH	6,78	7,14
		NH ₃	0,07	0,27
		S ²⁻	0,16	3,21
		CN ⁻	0,01	0,01
		Cl ⁻	9,70	109,58
		Fenol	0,05	0,02
		Óleo	3,34	25,00
5.1 - Torre 2 (perda por evaporação)	344,00	pH	6,78	
		NH ₃	0,07	
		S ²⁻	0,16	
		CN ⁻	0,01	
		Cl ⁻	9,70	
		Fenol	0,05	
		Óleo	3,34	
6 - MTBE	12,00	pH	8	6,11
		NH ₃	0	1,31
		S ²⁻	0	1,26
		CN ⁻	0	1,26
		Cl ⁻	0	15,62
		Fenol	0	0,08
		Óleo	0	5,86
7 - FCC	74,50	pH	7,47	8,62
		NH ₃	0,24	4359,18
		S ²⁻	0,44	5339,48
		CN ⁻	0,20	31,13
		Cl ⁻	11,17	55,60
		Fenol	0,02	149,38
		Óleo	3,07	425,91
8 - Outras unidades	222,00	pH	6,78	5,38
		NH ₃	0,07	76,07
		S ²⁻	0,16	15,21
		CN ⁻	0,01	0
		Cl ⁻	9,70	731,12
		Fenol	0,05	0,43
		Óleo	3,34	13903,65

Tabela 2.5: Descrição das correntes das operações de tratamento de efluentes com respectivas eficiências de remoção

Operações	Vazões (t/h)	Contaminantes	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Eficiência (%)
9 – ETE (Tratamento de final de linha)	384,50	pH	6,17	7,49	N/A
		NH ₃	74,88	0,54	99,27
		S ²⁻	12,43	1,22	90,15
		CN ⁻	1,43	0,01	99,30
		Cl ⁻	975,61	519,33	46,77
		Fenol	1,10	0,03	97,33
		Óleo	8046,13	9,32	99,88
10 – Stripper 1 (regeneração)	54,00	pH	5,83	9,18	N/A
		NH ₃	1654,68	19,96	98,79
		S ²⁻	4529,82	14,02	99,69
		CN ⁻	14,05	2,41	82,85
		Cl ⁻	88,62	25,25	71,51
		Fenol*	64,24	101,85	
		Óleo	2389,55	30,23	98,74
11 – Stripper 2 (regeneração)	128,50	pH	8,86	8,47	N/A
		NH ₃	2535,69	74,66	97,06
		S ²⁻	3101,54	43,17	98,61
		CN ⁻	19,06	2,49	86,94
		Cl ⁻	42,85	16,06	62,52
		Fenol	129,40	72,88	43,68
		Óleo	259,63	24,90	90,41

N/A = Não aplicável

II.4. Considerações Adotadas no Presente Trabalho

Consideração 1: O trabalho foi focado nos contaminantes aniônicos, considerando-os como um único contaminante. Desta forma, obteve-se uma média das concentrações de entrada e de saída dos três contaminantes aniônicos (S²⁻, CN⁻, Cl⁻) para cada operação do balanço hídrico do processo. A descrição das correntes das operações do balanço hídrico para os contaminantes agrupados pode ser observada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Descrição das correntes das operações do balanço hídrico para os contaminantes agrupados

Operações	Vazões (t/h)	Contaminantes Agrupados	Ce (ppm)	Cs (ppm)
1- Dessalgação	128,50	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	61,72	1631,76
2- Destilação	44,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	0,00	469,98
3- HDT	10,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	0,00	22947,53
4- Torre 1	9,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	9,87	253,40
4.1- Torre 1 (perda)	73,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	9,87	-
5- Torre 2	30,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	9,87	112,80
5.1- Torre 2 (perda)	344,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	9,87	-
6- MTBE	12,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	0,00	18,14
7- FCC	74,50	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	11,82	5426,21
8- Outras unidades	222,00	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	9,87	746,33

Consideração 2: Os regeneradores apresentados no fluxograma do processo original (Stripper 1 e 2) foram tratados como um processo único de regeneração com uma eficiência determinada de 98,79%. Essa eficiência foi obtida considerando-se o processo de regeneração com concentração de entrada igual à mistura das correntes de entrada do Stripper 1 e do Stripper 2 e com concentração de saída igual à concentração de saída do Stripper 2. A descrição das correntes das operações de tratamento de efluentes considerando um processo único de regeneração pode ser observada na Tabela 2.7. É importante ressaltar que, de acordo com a consideração 1, esta tabela se refere apenas aos contaminantes agrupados.

Tabela 2.7: Descrição das correntes das operações de tratamento de efluentes com respectivas eficiências considerando um processo único de regeneração

Operações	Vazões (t/h)	Contaminantes Agrupados	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Eficiência (%RR)
9 - ETE (Tratamento de final de linha)	384,50	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	989,47	520,57	47,39
10 - Stripper (regeneração)	128,50	S ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻	5092,66	61,72	98,79

Capítulo III

Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos em uma Refinaria

III.1. Revisão Bibliográfica

A integração de processos voltada para síntese de redes de equipamentos para minimização da vazão de água utilizada em processos industriais originou-se nos métodos sistemáticos do projeto de redes de trocadores de calor para conservação de energia.

Atualmente, a integração de processos abrange uma área maior, com diversas aplicações como: aumento da eficiência de utilização de matérias primas, redução de emissões, e estruturas de processos (sistemas de destilação, redes de água, redes de hidrogênio em refinarias de petróleo). (Smith, 2000).

As técnicas desenvolvidas para integração energética foram estendidas para processos envolvendo equipamentos que utilizam como agente de separação a água, isto é, para a síntese de redes de equipamentos que utilizam água. O objetivo da síntese destas redes é minimizar o consumo de água através do máximo reuso, e/ou regeneração para reuso/reciclo.

Elhalwagi e Manousiouthakis (1989) elaboraram uma sistemática para a geração de uma rede com o objetivo de remover poluentes de um conjunto de correntes ricas e transferi-los para um conjunto de correntes pobres, de modo eficiente e com baixo custo, introduzindo assim o conceito de Rede de Transferência de Massa (RTM).

Posteriormente, Wang e Smith (1994) introduziram o conceito de curva limite de água, utilizando gráfico de concentração versus carga mássica, para determinar a meta de consumo de água para máximo reuso, e incluíram também a possibilidade de regeneração com reuso e regeneração com reciclo das correntes, restrições de vazão, múltiplas fontes de água, e casos de sistemas com múltiplos contaminantes. O ponto onde esta curva limite de água coincide com a curva composta das operações é chamado de “pinch point”, ou ponto de estrangulamento. Este procedimento não incluía operações com vazão fixa de água. Assim, Wang e Smith (1995) propuseram que problemas com restrições de vazão (vazões fixas) fossem resolvidos utilizando reciclo local; problemas com perda de vazão fixa fossem resolvidos dividindo-se a vazão da operação em duas partes, uma parte com vazão constante de entrada e saída e outra parte com a diferença da vazão de entrada, a qual seria perdida; e problemas com regeneração poderiam ser divididos em duas partes: uma parte do sistema utiliza água de fonte externa e outra parte utiliza água regenerada.

Castro *et al.* (1999) sugeriram um algoritmo, no qual a partir das vazões das correntes e das concentrações máximas dos contaminantes na saída de cada operação e com a consideração de quantidade de massa transferida constante em cada intervalo de concentração, o consumo mínimo de água e a rede de água são obtidos ao final da

análise do “diagrama de fontes de água”. Este método também considera, além do máximo reuso, a regeneração de correntes para reuso, porém utiliza um segundo algoritmo para obter a vazão de regeneração. O algoritmo proposto não é aplicável em processos com múltiplos contaminantes, situação comum nos efluentes nas plantas industriais reais. Além disso, o algoritmo não contempla problemas com múltiplas fontes de água, nem permite levar em conta perdas no processo. Também não se faz afirmativa quanto à possibilidade de inclusão de restrições de vazão de correntes.

Gomes (2002), visando incluir na análise todas as possibilidades para reduzir o consumo de água, estendeu o método de diagrama de fontes de água para problemas com múltiplas fontes de água, operações com perda de água, regeneração com reuso, regeneração com reciclo e sistemas com múltiplos contaminantes. O algoritmo de diagrama de fontes de água utiliza as concentrações máximas de entrada e saída nas operações e permite localizar o ponto “pinch” global do qual é indicada a faixa de concentração adequada para regeneração e mudanças no processo. A rede de água é obtida ao final da construção do diagrama.

Pode-se perceber que diversas metodologias têm sido propostas com o objetivo de minimizar efluentes aquosos. Todas estas tecnologias vêm sendo aprimoradas visando obter soluções para a melhor utilização da água e para a otimização do custo dos setores dos processos industriais nos quais estas atividades estão presentes.

Cada uma das opções tecnológicas que se apresenta tem um comportamento próprio em termos dos seus resultados e custos. Porém, há necessidade cada vez maior de se aprimorar estas metodologias a fim de atender à grande demanda atual por tecnologia e contemplar todas as exigências e restrições dos procedimentos e sistemas existentes.

III.2. Algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA)

O Diagrama de Fontes de Água (DFA), desenvolvido por Castro *et al.* (1999), possui um aspecto gráfico mais simples e menos confuso do que as metodologias até então apresentadas com o intuito de otimizar as redes de equipamentos que utilizam água. Gomes (2002) propôs um procedimento mais abrangente, considerando novas restrições para os processos, sendo uma extensão da metodologia de montagem do DFA apresentada por Castro *et al.* (1999).

Neste item será descrito o procedimento proposto por Gomes (2002) para efluentes aquosos contendo um contaminante, abordando as opções de máximo reuso e regeneração com reuso. Serão comentados, ainda, os procedimentos adotados para problemas com múltiplas fontes de água e com perdas referentes ao processo.

III.2.1. Opção de Máximo Reuso

Considere um conjunto de correntes de processo no qual há a necessidade de reduzir a carga de alguma espécie (contaminante) através de um agente extrator. Esta operação será realizada em equipamentos que serão chamados de equipamentos de transferência de massa. Cada corrente de processo tem uma vazão G_k e deve ser levada de uma concentração inicial C_{PROC, I_k} até uma composição desejada final C_{PROC, F_k} da

espécie contaminante. Cada corrente do agente extrator tem uma vazão f_k , com uma concentração inicial do contaminante C_{ik} e uma concentração final C_{fk} . No presente trabalho o agente extrator será sempre a água.

Considerando o equipamento de transferência de massa representado na Figura 3.1., a taxa de massa de contaminante a ser transferida entre as correntes (Δm_k) pode ser determinada através do balanço de massa em relação ao contaminante:

$$\Delta m_k = G_k (C_{PROC,ik} - C_{PROC,fk}) = f_k (C_{fk} - C_{ik}) \quad (3.1);$$

onde, com C em ppm, e G e F em t/h, Δm encontra-se em g/h.

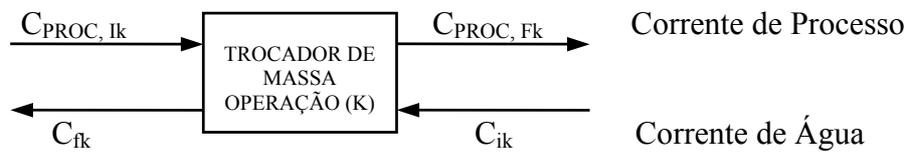


Figura 3.1: Esquema do equipamento de transferência de massa.

De acordo com a Eq. (3.1), deve-se maximizar a composição de saída da corrente de água (C_{fk}) de modo a se necessitar de sua menor vazão. Esta concentração máxima de saída é especificada considerando-se os seguintes fatores: solubilidade máxima do contaminante, limite de corrosão, limite de deposição, mínima força motriz de transferência de massa no equipamento e máxima concentração de entrada para os processos de tratamento. Note também que a utilização de água primária, $C_{ik} = 0$, minimiza o consumo de água e, como consequência, a geração de efluentes.

Quando se tem mais de uma operação envolvida, o uso de água primária em todas as operações não garante o seu mínimo consumo global, já que pode haver a possibilidade de utilização de parte do efluente de uma operação como fonte (alimentação) em outra operação. A possibilidade de reutilização de efluentes é determinada pela máxima concentração de entrada da corrente de água ($C_{ikmáx}$) nas diversas operações. Note que esse reuso contribui para a diminuição do consumo de água primária. Assim, considerando somente o reuso, quando ele for máximo o consumo de água fresca será mínimo.

Um rápido balanço em relação à água em sistemas com reuso (Figura 1.4.a, Capítulo I) mostra que o montante de água a ser tratado corresponde à quantidade de água primária utilizada.

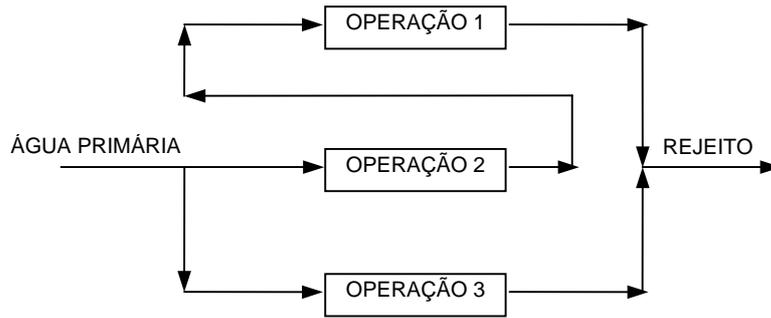


Figura 1.4.a (Capítulo I): Minimização do consumo de água primária via reuso

A utilização do procedimento proposto, que efetua simultaneamente a especificação de metas de consumo e a síntese da rede é ilustrada através de um exemplo apresentado em Wang e Smith (1994), cujos dados limites para as correntes de água de processo encontram-se na Tabela 3.1. Na tabela são apresentadas as vazões limites (f_k) e as respectivas concentrações máximas na entrada e na saída ($C_{ik,max}$, e $C_{fk,max}$), bem como as cargas de contaminante (Δm_k) correspondentes aos dados das respectivas correntes. O índice k identifica a operação.

Tabela 3.1: Dados do problema exemplo (Wang e Smith, 1994).

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

Para minimizar a vazão de água global, deve haver uma análise envolvendo todas as operações que utilizam água. As concentrações de entrada e de saída das correntes aquosas em cada operação definem um limite de intervalo de concentração.

O procedimento proposto por Gomes (2002) é apresentado a seguir, de forma sequencial, e seguindo o trabalho original.

Passo 1:

O problema é dividido em intervalos de concentração, limitados pela fonte de água primária, definida como fonte externa ($f_{ep,k,i}$), e as fontes de água com concentrações iguais as de entrada e de saída das operações, definidas como fontes internas ($f_{ip,k,i}$). As fontes são colocadas em ordem crescente de concentração, definindo os intervalos de concentração, e por conseqüência, a base para o diagrama de fontes de água conforme apresentado na Figura 3.2. Para o problema exemplo, há somente uma fonte externa, com concentração nula, então $C'_{fea} = \{0\}$. A partir das fontes internas temos, $C'_{fia} = \{50, 100, 400, 800\}$. Os valores de concentração que definirão os limites dos intervalos serão dados por:

$$C' = C'_{fea} \cup C'_{fia} \quad (3.3);$$

onde C' são os valores de concentração de todas as fontes disponíveis de água. Para o problema exemplo, $C' = \{0, 50, 100, 400, 800\}$.

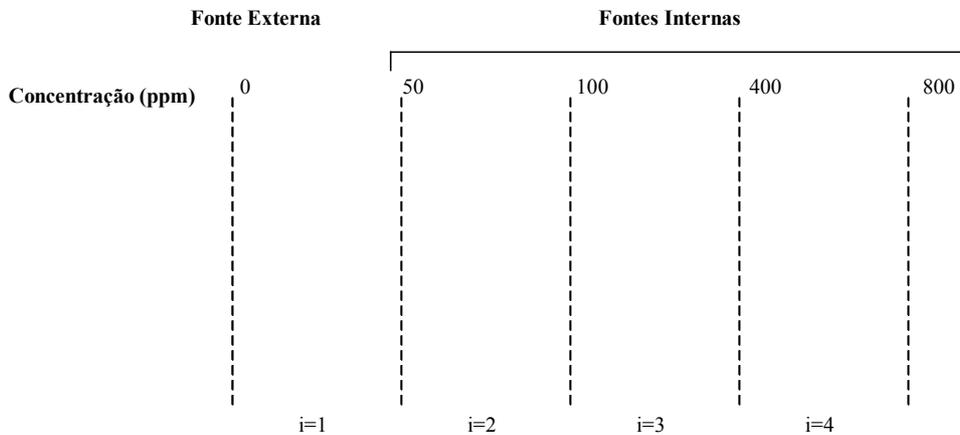


Figura 3.2: Representação dos intervalos diagrama de fontes de água (passo 1).

Passo 2:

As operações de transferência de massa são representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação da operação, posicionada na respectiva concentração máxima de entrada; e a ponta encontra-se na concentração máxima de saída. As vazões limites das operações, f_k , são escritas no lado esquerdo do diagrama, conforme representado na Figura 3.3. Recomenda-se ainda que as operações sejam colocadas no diagrama, de cima para baixo, em função da ordem crescente das concentrações de entrada.

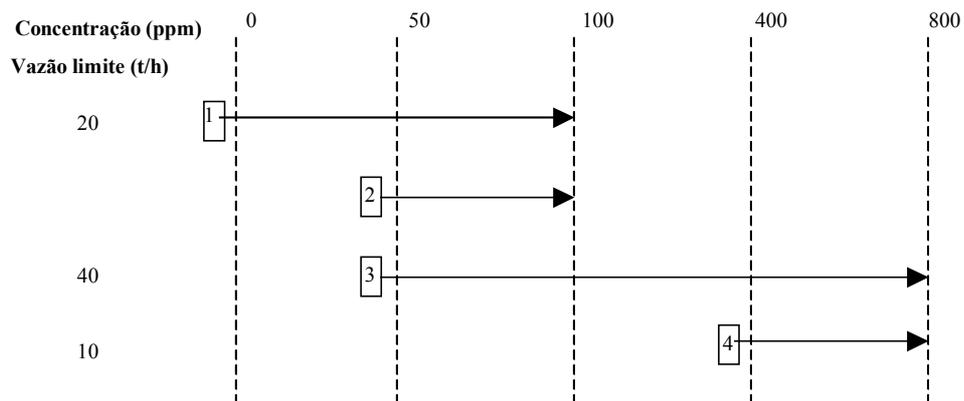


Figura 3.3: Representação das operações no diagrama de fontes de água (passo 2).

Passo 3:

A quantidade de massa transferida em cada processo k e em cada intervalo i (Δm_{ki}) é calculada por:

$$\Delta m_{ki} = f_k (C_{fi} - C_{ii}) \quad (3.3);$$

onde C_{fi} é a concentração final do intervalo i , C_{ii} é a concentração inicial do intervalo i , f_k é a vazão mássica limite da corrente k . Os resultados obtidos para o problema exemplo podem ser observados na Figura 3.4 entre parênteses e sobre as setas, sendo expressos em kg/h.

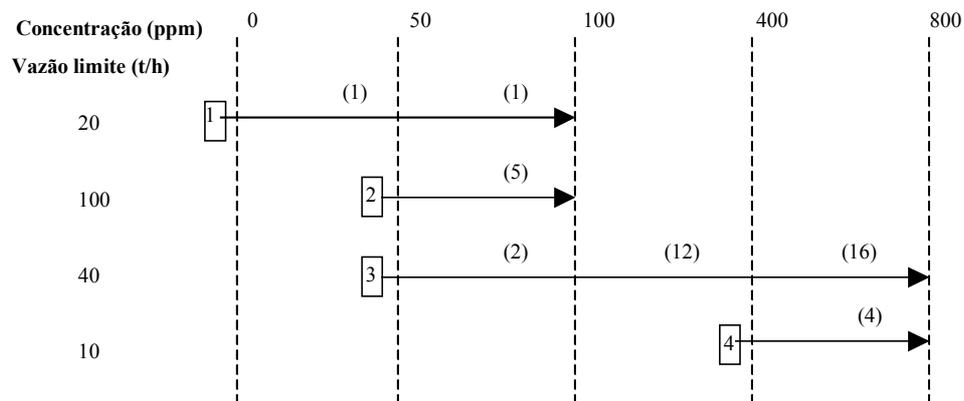


Figura 3.4: Indicação das taxas de transferência de massa nos intervalos do DFA (passo 3).

Passo 4:

Para assegurar que a mínima vazão de água primária será utilizada, o procedimento para a construção da rede de transferência de massa inicia-se no intervalo de menor concentração e duas regras devem ser satisfeitas:

Regra 1: Utilizar fontes externas somente quando não houver fonte interna disponível, tanto em quantidade quanto em qualidade. Na disponibilidade de fonte interna, usar preferencialmente a oriunda da mesma operação.

Regra 2: Para uma determinada operação, a fonte de água utilizada em um certo intervalo de concentração deve absorver a quantidade de massa a ser transferida no respectivo intervalo (isto assegura que as concentrações máximas de entrada e de saída não sejam violadas).

Inicialmente são identificadas e contadas todas as fontes de água, internas e externas, disponíveis nos intervalos. O número de fontes externas de água (N_{fea}) é um dado do problema e deve ser verificado em termos de qualidade (concentração) em cada intervalo i , gerando $N_{fea,i}$. O número de possíveis fontes internas de água ($N_{fia,i}$), em cada intervalo, é dado pelo número de operações presentes nos intervalos anteriores. Para o problema exemplo, temos que $N_{fea}=\{1, 1, 1, 1\}$ e $N_{fia}=\{0, 1, 3, 3\}$ como pode ser

visto na Figura 3.5 (a diante). No primeiro intervalo de concentração existe somente uma fonte externa de água e nenhuma fonte interna encontra-se disponível.

A vazão de água requerida da fonte de água p pela operação k, no intervalo de concentração i, pode ser determinada pelas equações apresentadas a seguir.

Para fontes externas:

$$f_{pki}^e = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=1}^{N_{fi,i}^i} (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^e} \quad (3.4);$$

onde C_{ij} é a concentração na qual a fonte interna j é usada no intervalo i, C_{ep} a concentração da fonte externa p, C_{fi} a concentração final do intervalo i e $N_{fi,i}^i$ é o número de fontes internas disponíveis no intervalo i. Pela ordem de cálculo, se houver utilização de níveis no intervalo i. Pela ordem de cálculo, se houver utilização de fonte interna no intervalo, os valores dos respectivos f_{jki}^i são calculados antes do f_{pki}^e . A parcela do somatório na Eq. (3.4) representa a quantidade de contaminante retirada pelas fontes internas, na operação k no intervalo i, que têm preferência sobre as fontes externas.

Para fontes internas:

$$f_{pki}^i = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=p-1}^p (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^i} \quad (3.5);$$

Parte-se então para o cálculo da vazão necessária de água em cada operação por cada intervalo de concentração. Para o problema exemplo, no primeiro intervalo ($i=1$) tem-se que $f_{111}^e=20t/h$, onde f_{111}^e é a vazão da fonte externa identificada por $p=1$, na operação 1, no intervalo 1.

No segundo intervalo de concentração, estão disponíveis 20t/h (50ppm) vindos da operação 1 no intervalo 1 e água primária. Para que a operação não seja dividida, devemos utilizar a vazão consumida na operação 1 no intervalo de concentração anterior (Regra 1). Assim, para a operação 1 no intervalo 2, $f_{112}^i=20t/h$ (50ppm), vazão que satisfaz completamente a exigência desta operação neste intervalo. Terminada a fonte interna, nas operações 2 e 3, é utilizada a água primária disponível. As respectivas vazões da fonte externa 1 são $f_{122}^e=50t/h$ e $f_{132}^e=20t/h$.

Deve-se lembrar que a prioridade de utilização é das fontes internas, primeiramente geradas na mesma operação e depois sempre da fonte de maior concentração para a de menor concentração.

No terceiro intervalo de concentração estão disponíveis 20t/h (100ppm) da operação 1, 50t/h (100ppm) da operação 2, 20t/h (100ppm) da operação 3 e água primária. Há somente a operação 3 no intervalo 3, que, de acordo com a Eq. (3.5), necessita de $f_{333}^i=40t/h$ (100ppm), as quais não podem ser completamente fornecidas pela fonte interna originada da operação 3 no intervalo 2. A vazão adicional necessária é igual a 20t/h (100ppm). Esta vazão pode ser fornecida pelas fontes internas disponíveis

nas operações 1 e 2, do intervalo 2. A escolha entre as duas opções, operação 1 ou operação 2, originará diferentes redes com diferentes custos. A seta macejada (linha traço-ponto) na Figura 3.6 representa a vazão adicional requerida pela operação 3. Nesta solução é utilizada a saída da operação 1 para suprir a vazão exigida (ver os dois círculos indicados na Figura 3.5).

No quarto intervalo estão disponíveis três fontes, a fonte externa de água primária e duas fontes internas: 50t/h (100ppm) disponíveis na operação 2 e 40t/h (400ppm) na operação 3. Existem as operações 3 e 4 neste intervalo. Para a operação 3, $f_{334}^i=40\text{t/h}$ (400ppm), valor que pode ser completamente suprido com a vazão vinda da mesma operação no intervalo 3. Agora, há 50t/h (100ppm) disponíveis na operação 2 e água primária para a operação 4. Devendo utilizar a fonte interna com maior nível de concentração, neste ponto as fontes com 400ppm estão esgotadas e passa-se então para a fonte interna da operação 2, (ver os dois triângulos indicados na Figura 3.5). Agora, de acordo com a Eq. (3.5), $f_{244}^i=5,7\text{ t/h}$ (100ppm).

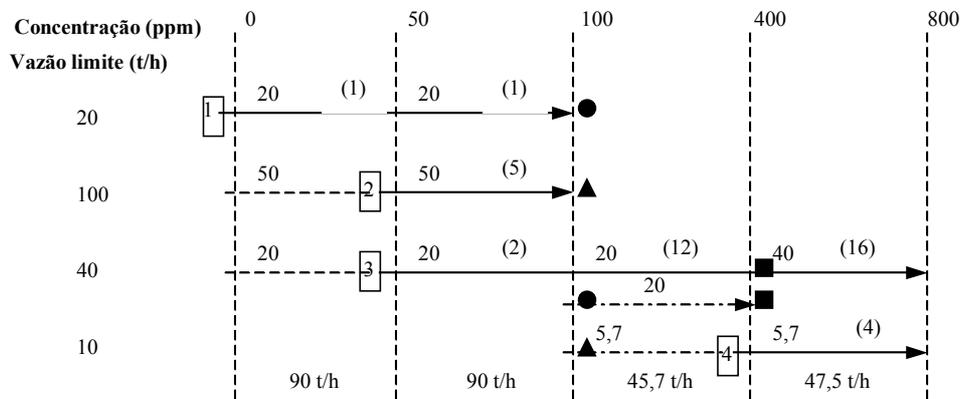


Figura 3.5: Representação no diagrama de fontes de água das vazões consumidas (passo 4).

Os resultados anteriores indicam que a mistura de correntes de água pode criar uma corrente capaz de remover a mesma massa de contaminante, com uma concentração menor ou igual que a máxima concentração de entrada da operação (Wang e Smith, 1994; Castro et al., 1999). Logo, uma corrente da fonte interna de água pode ser aproveitada através de sua mistura com uma fonte externa ou outra fonte interna de água com concentrações menores.

Finalizadas as contas, a vazão mínima de água da fonte externa p pode ser calculada por:

$$f_p^e = \sum_{k=1}^{N_{op}} \sum_{i=1}^{N_i} f_{pki}^e \quad (3.6).$$

Através da Figura 3.5 pode-se notar que, no exemplo em questão, a mínima vazão de água primária (0ppm) pode ser obtida pela soma das vazões do intervalo 1, em concordância com a Eq. (3.6). Já o ponto de pinch, localizado na concentração de 100 ppm, pode ser percebido quando o somatório das vazões em cada intervalo muda de 90t/h, que é a vazão do pinch, para 45,7 t/h.

A partir dos resultados obtidos e representados na Figura 3.5, a Rede de Transferência de Massa (RTM) para o mínimo consumo de água primária é montada, conforme mostrado na Figura 3.6.

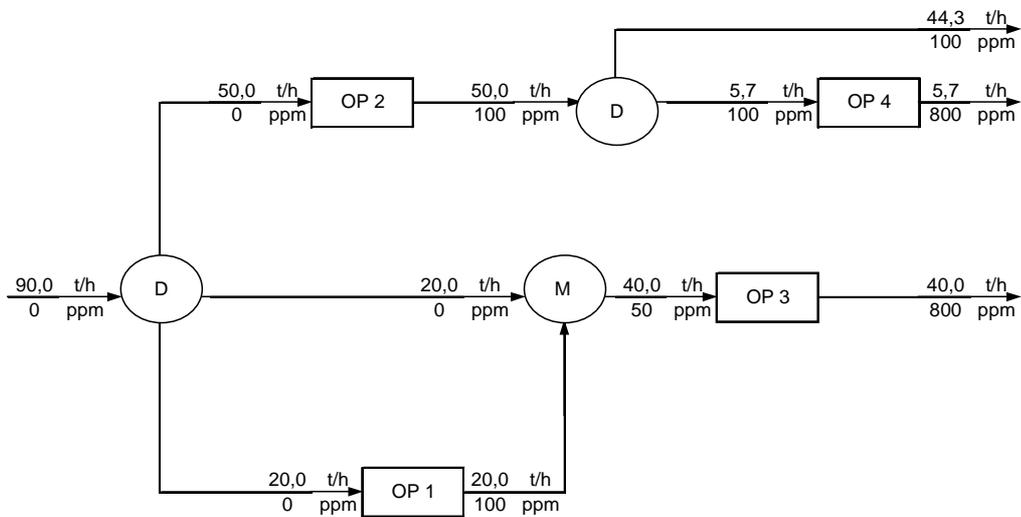


Figura 3.6: Fluxograma da rede de transferência de massa para o máximo reuso correspondente ao diagrama da Figura 3.5.

III.2.2. Opção de Regeneração com Reuso

A regeneração pode ser utilizada em conjunto com a opção de reuso para remover contaminantes em uma etapa intermediária, através de processos como filtração e permeação através de membranas. Estes processos de tratamento podem ser utilizados sozinhos ou combinados.

O desempenho de processos de regeneração pode ser especificado pelo parâmetro razão de remoção do contaminante (RR), definido por:

$$RR = \frac{f_i C_i - f_f C_f}{f_i C_i} \quad (3.7);$$

onde C_f é a concentração final do intervalo i , C_i é a concentração inicial do intervalo i , f_f é a vazão mássica limite da corrente do intervalo f e, f_i é a vazão mássica limite da corrente do intervalo i .

Considere que o problema exemplo tenha um processo de regeneração com uma concentração de saída C_{reg} igual a 5ppm. O procedimento a ser seguido é similar ao de máximo reuso, porém com o acréscimo de um limite de intervalo no diagrama de fontes de água na concentração de 5 ppm que irá ser considerada como uma nova fonte interna de água. Há ainda algumas modificações no passo 4, conforme demonstrado a seguir.

Passo 1:

No problema exemplo há agora a fonte externa de água a 0ppm e a fonte interna originada do processo de regeneração a 5ppm. Na continuação do conjunto C' há então

um novo conjunto, o conjunto de concentrações de saída dos processos de regeneração, logo as novas concentrações dos intervalos serão:

$$\begin{aligned} C'_{\text{fea}} &= \{0\}; \\ C'_{\text{fia}} &= \{50, 100, 400, 800\}; \\ C'_{\text{reg}} &= \{5\}; \\ C' &= C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{fia}} \cup C'_{\text{reg}} = \{0, 5, 50, 100, 400, 800\}. \end{aligned}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de reuso (item III.2.1).

Passo 4:

No problema exemplo, há agora um novo número de fontes internas, pois mais um intervalo de concentração foi acrescentado no diagrama de fontes de água. Assim, tem-se para o número de fontes disponíveis em cada intervalo:

$$N_{\text{fea}} = \{1, 1, 1, 1, 1\} \text{ e } N_{\text{fia}} = \{0, 1, 1, 3, 3\}.$$

Note que a fonte interna a 5ppm somente estará disponível a partir do intervalo onde há uma saída de operação, que disponibilizará a corrente para ser regenerada.

Cabe ressaltar que a metodologia proposta no presente trabalho abordou ainda casos nos quais não é necessário aguardar a saída de uma operação para esta fonte ser utilizada, são os casos de regeneração centralizada.

No intervalo 1 (0ppm a 5ppm) há somente uma fonte externa disponível, (água primária (0ppm)) e somente a operação 1 está presente. De acordo com a Eq. (3.4), a vazão necessária da fonte externa é de $f_{111}^e = 20\text{t/h}$ (0ppm).

No intervalo 2 (5ppm a 50ppm) são duas as fontes de água disponíveis, a fonte externa de água primária (0ppm) e a fonte interna 1 da operação 1 do intervalo 1, com 20t/h a 5ppm. Somente a operação 1 encontra-se presente. De acordo com a Eq. (3.5), a vazão necessária da fonte interna de água é $f_{112}^i = 20\text{t/h}$ (5ppm), igual ao valor disponível.

No início da análise do intervalo 3 (50ppm a 100ppm) há duas fontes de água disponíveis, a fonte externa de água primária (0ppm), e a fonte interna 1 da operação 1 do intervalo 1, com 20t/h (50ppm). Note que, como a operação 1 ainda não foi finalizada, ainda não existe água no processo disponível para ser regenerada. Neste intervalo estão presentes as operações 1, 2 e 3. De acordo com a Eq. (3.5), a vazão necessária da fonte interna de água na operação 1 é $f_{113}^i = 20\text{t/h}$ (50ppm), novamente igual ao valor originado da mesma operação no intervalo anterior.

Uma vez terminada a operação 1, sua corrente de saída torna-se disponível para ser regenerada. A água regenerada disponível é então considerada como fonte interna, mas a sua quantidade está limitada ao valor da vazão na saída da operação 1, ou seja, 20t/h. Com o objetivo de acompanhar esta disponibilidade, as vazões de fontes regeneradas ganham mais um índice que identifica a origem dessa água. Assim, o cálculo da vazão necessária em uma determinada operação é feito por uma equação similar à Eq. (3.5):

$$f_{rp,rk,k,i}^i = \frac{\Delta m_{ki}}{C_{fi} - C_{reg,rp}^r} \quad (3.10);$$

onde $f_{rp,rk,k,i}^i$ é a vazão necessária na operação k no intervalo i, oriunda do processo de regeneração rp e originada da saída da operação rk. $C_{reg,rp}^r$ é a concentração de saída do processo de regeneração rp, e C_{fi} a concentração final do intervalo i. A quantidade de massa a ser removida no intervalo i na operação k é Δm_{ki} .

Desta forma, ao analisar agora a operação 2, estão disponíveis a fonte externa 1 de água primária (0ppm) e 20t/h da fonte interna 2, a 5ppm, vinda do único processo de regeneração disponível (rp=1) e originada da operação 1 (rk=1). De acordo com a Eq. (3.8), $f_{1123}^i=52,6$ t/h (5ppm). Como somente há 20t/h (5ppm) disponíveis, deve-se complementar a operação utilizando a água primária disponível.

Para calcular a vazão adicional de água primária requerida, a seguinte equação é utilizada:

$$f_{pki}^e = \frac{\Delta m_{ki} - (f_{rp,j,k,i}^r [C_{fi} - C_{reg,rp}^r])}{C_{fi} - C_p^e} \quad (3.9);$$

onde $f_{p,k,i}^e$ é a vazão adicional da fonte externa p necessária na operação k no intervalo i, $f_{rp,j,k,i}^r$ é a vazão regenerada usada na operação k no intervalo i, vinda do processo de regeneração rp com uma concentração $C_{reg,rp}$.

Considerando-se que a vazão regenerada é totalmente utilizada na operação 2, a quantidade necessária de água primária (C_p^e) para complementá-la é igual a 31t/h (Eq. (3.9)).

Neste intervalo a operação 2 também termina e a sua corrente pode ser regenerada. Assim, há uma nova origem para regeneração (rk=2) no processo. Desta forma, ao analisar a operação 3 há a fonte externa 1 de água primária (0ppm) e 51t/h da fonte interna 2 a 5ppm (regeneração saída operação 2). Usando a Eq. (3.8), tem-se para a operação 3 uma $f_{1233}^i=21$ t/h (5ppm).

No intervalo 4 (100ppm a 400ppm) três fontes de água estão disponíveis: uma fonte externa 1 de água primária (0ppm), uma fonte interna 2 (da operação 2) de 30t/h de água (5ppm) e uma fonte interna 3 com 21t/h de água (100ppm). Somente a operação 3 está presente. De acordo com a Eq. (3.5), tem-se, $f_{334}^i=40$ t/h (100ppm). Como esta vazão não está completamente disponível na operação 3, utiliza-se 21t/h (100ppm) da operação 3 e para complementar o requerimento da operação a vazão disponível da fonte 2 de água é usada. Calculando a vazão necessária pela Eq. (3.9), tem-se que $f_{234}^i=14,4$ t/h (5ppm), valor este inferior ao montante disponível.

No intervalo 5 (400ppm a 800ppm) estão então disponíveis uma fonte externa de água primária (0ppm), uma fonte interna (2) com $(30,0 - 14,4) = 15,6$ t/h de água (5ppm) e uma fonte interna de água com 35,4t/h (400ppm) proveniente da operação 3. As operações 3 e 4 estão presentes. A vazão necessária para a operação 3 é de $f_{335}^i=40$ t/h (400ppm) (Eq. (3.5)), dos quais estão disponíveis apenas 35,4 t/h. Para completar o requerimento da operação usa-se a vazão disponível da fonte 2 de água

interna. Utilizando-se a Eq. (3.9) tem-se para a quantidade necessária $f_{235}^i=2,3\text{t/h}$ (5ppm), valor inferior ao disponível.

Para a operação 4, seguindo as regras de prioridade, deve-se usar a fonte interna 2. Da Eq. (3.8), $f_{2245}^i=5\text{t/h}$ (5ppm), ainda inferior aos $30 - (15,6 + 2,3) = 12,1\text{t/h}$ que estavam disponíveis.

Os resultados do procedimento citado para regeneração com reuso podem ser vistos na Figura 3.7. Note que a vazão utilizada de água primária (0ppm) foi reduzida para 51t/h, menor do que a encontrada para máximo reuso. A vazão de água regenerada é igual a 62,7t/h. A rede de transferência de massa correspondente está representada na Figura 3.8.

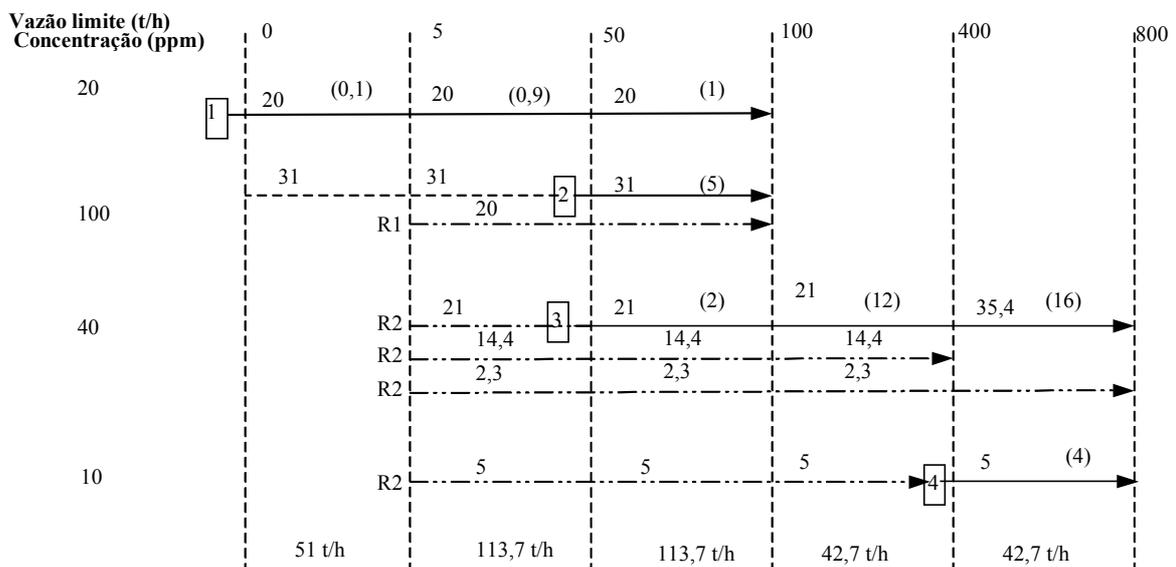


Figura 3.7: Representação no DFA do resultado do procedimento considerando regeneração com reuso.

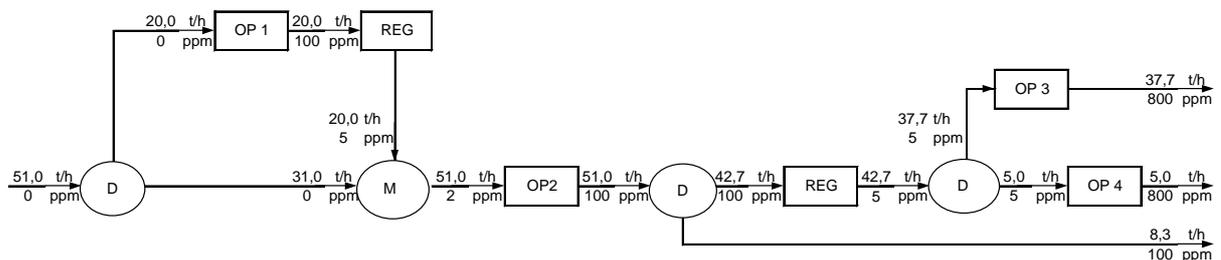


Figura 3.8: Rede de transferência de massa considerando regeneração com reuso correspondente ao Diagrama da Figura 3.7.

III.2.3. Problemas com Múltiplas Fontes de Água

Geralmente existem disponíveis nas indústrias várias fontes de água primária com diferentes qualidades. Como regra, o custo da água é proporcional à sua qualidade.

Desta forma, com o objetivo de minimizar o custo operacional de água primária, deve-se utilizar preferencialmente a fonte de água mais contaminada.

O algoritmo é similar ao apresentado para o máximo reuso. Porém, as concentrações de todas as fontes externas devem ser consideradas (inseridas) no diagrama de fontes de água, podendo gerar novos intervalos de concentração. A prioridade de utilização continua sendo das fontes internas, mas deve ser considerada uma escala de preferência para o uso das fontes externas, de acordo com o custo desta água. No procedimento aqui apresentado considera-se que, quanto maior a concentração da fonte externa, menor o seu custo. Assim, as fontes externas a serem utilizadas primeiro são as de maior concentração.

III.2.4. Problemas com Perdas Referentes ao Processo

Outro ponto que pode ser considerado na análise de problemas é a presença de perdas de água referentes ao processo, já que esta água não estará disponível para o reuso. Como exemplo deste tipo de perda pode-se citar a evaporação que ocorre em torres de resfriamento, vazamentos em conexões, ou mesmo sistemas de purga em plantas de processo. Essas vazões, a menos da perda por evaporação, podem até vir a ser descartadas no sistema de tratamento de efluentes.

A consideração da perda de água requer a modificação do último passo do algoritmo apresentado, devido à proposta de inclusão de mais uma operação para representar a perda e de mais um limite de concentração com valor igual à concentração na qual há a perda.

Para atender as especificações de vazão e concentração da operação de perda, deve-se verificar quais as fontes disponíveis para compor esta operação. De forma geral são misturadas fontes internas e fontes externas para obter o menor custo para utilização da vazão requerida na perda. Com estas fontes faz-se o balanço global e o balanço por componente para operação de perda.

Cabe ressaltar que, no presente trabalho, as operações de perda foram tratadas conforme Gomes (2002), exceto que não houve a inserção de um ponto de mistura de fontes internas e externas para suprir a vazão requerida na perda, mas sim a utilização da fonte externa a 9,87 ppm.

III.3. Metodologias Propostas

As metodologias propostas no presente trabalho, visando avaliar o consumo de água e a geração de efluentes em uma refinaria, baseou-se no procedimento apresentado por Gomes (2002) para minimização de efluentes aquosos contendo um contaminante, descrito no item III.2.

Foram estabelecidas metas para mínimo consumo de água nas seguintes situações:

- Máximo Reuso

➤ Regeneração Descentralizada

- Regeneração descentralizada com eficiência 100%, com reuso
- Regeneração descentralizada com eficiência 90%, com reuso
- Regeneração descentralizada com eficiência 98,79%, com reuso

➤ Regeneração Centralizada

- Regeneração centralizada com eficiência 90%, com reuso
- Regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso
- Regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso

De acordo com os dados do fluxograma de processo, apresentados no Capítulo II (item II.3 e II.4), obteve-se a Tabela 3.2, onde são apresentadas as vazões limites e as respectivas concentrações operacionais na entrada (C_e) e na saída (C_s), bem como as cargas de contaminantes (Δm) correspondentes.

Note que, devido à ausência de informações sobre as concentrações máximas de entrada e saída nas operações do balanço hídrico, trabalhou-se com as concentrações operacionais do processo.

Tabela 3.2: Dados do problema exemplo

Operações	Vazões (t/h)	Contaminantes Agrupados	C_e (ppm)	C_s (ppm)	Δm (Kg/h)
1- Dessalgação	128,50	S^{2-} , CN^- , Cl^-	61,72	1631,76	201,7501
2- Destilação	44,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	0,00	469,98	20,67912
3- HDT	10,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	0,00	22947,53	229,4753
4- Torre 1	9,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	9,87	253,40	2,19177
4.1- Torre 1 (perda)	73,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	9,87	-	-
5- Torre 2	30,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	9,87	112,80	3,0879
5.1- Torre 2 (perda)	344,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	9,87	-	-
6- MTBE	12,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	0,00	18,14	0,21768
7- FCC	74,50	S^{2-} , CN^- , Cl^-	11,82	5426,21	403,3721
8- Outras unidades	222,00	S^{2-} , CN^- , Cl^-	9,87	746,33	163,4941

III.3.1. Máximo Reuso

O DFA foi definido segundo Gomes (2002), conforme apresentado a seguir:

Passo 1:

As fontes foram colocadas em ordem crescente de concentração, definindo os intervalos de concentração, e por consequência, a base para o diagrama de fontes de água.

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0ppm e 9,87ppm, então $C'_{\text{fea}} = \{0; 9,87\}$. A partir das fontes internas têm-se, $C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$. Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C' = \{0; 9,87; 11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Passo 2:

As operações de transferência de massa foram representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação da operação, posicionada na respectiva concentração máxima de entrada, e a ponta encontra-se na concentração máxima de saída.

As vazões limites das operações foram descritas no lado esquerdo do diagrama e as operações foram colocadas de cima para baixo, em função da ordem crescente das concentrações de entrada.

Passo 3:

A quantidade de massa transferida em cada intervalo foi calculada de acordo com a Eq. (3.3) e os resultados foram colocados entre parênteses e sobre as setas, sendo expressos em Kg/h.

A representação da base estrutural do DFA, definido a partir dos passos 1, 2 e 3, pode ser visualizada na Figura 3.9.

Concentração (ppm)	0	9,87	11,82	18,14	27,96	61,72	112,8	253,4	469,98	746,33	1631,76	5426,21	22947,53
Vazão Limite (t/h)													
44 t/h	2	(0,43)	(0,09)	(0,28)	(0,43)	(1,49)	(2,25)	(6,19)	(9,53)				
10 t/h	3	(0,10)	(0,02)	(0,06)	(0,10)	(0,34)	(0,51)	(1,41)	(2,17)	(2,76)	(8,85)	(37,94)	(175,21)
12 t/h	6	(0,12)	(0,02)	(0,08)									
9 t/h	4	(0,02)	(0,06)	(0,09)	(0,30)	(0,46)	(1,27)						
30 t/h	5	(0,06)	(0,19)	(0,29)	(1,01)	(1,53)							
222 t/h	8	(0,43)	(1,40)	(2,18)	(7,49)	(11,34)	(31,21)	(48,08)	(61,35)				
74,5 t/h	7	(0,47)	(0,73)	(2,52)	(3,81)	(10,47)	(16,14)	(20,59)	(65,96)	(282,89)			
128,5 t/h	1	(6,56)	(18,07)	(27,83)	(35,51)	(113,78)							
73 t/h	4.1												
344 t/h	5.1												

Figura 3.9: Representação da base estrutural do DFA (passos 1, 2 e 3)

Passo 4:

O procedimento para a construção da rede de transferência de massa (RTM) iniciou-se no intervalo de menor concentração e seguiu-se a metodologia descrita no passo 4 da opção de máximo reuso do item III.2.1, respeitando as regras 1 e 2, conforme descritas no mesmo item.

O DFA obtido ao final do procedimento pode ser observado na Figura 3.10 e o fluxograma da rede de transferência de massa para o mínimo consumo de água primária, montada a partir do DFA, encontra-se apresentada na Figura 3.11.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o fluxograma para máximo reuso apresentou um consumo de 66 t/h de água desmineralizada (0ppm) e 826,89 t/h de água industrial (9,87 ppm), totalizando um consumo mínimo de 892,89 t/h de água.

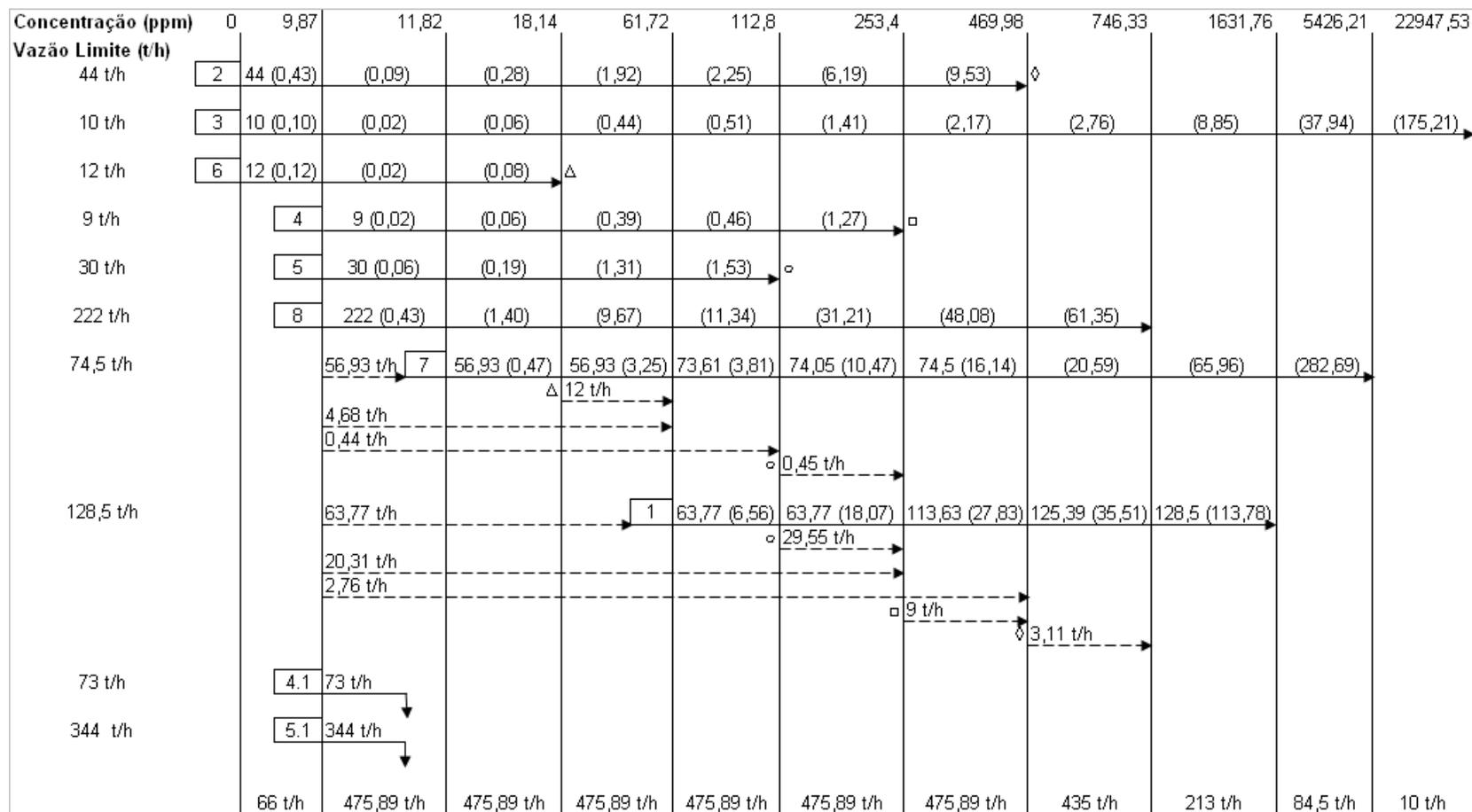


Figura 3.10: DFA para máximo reuso

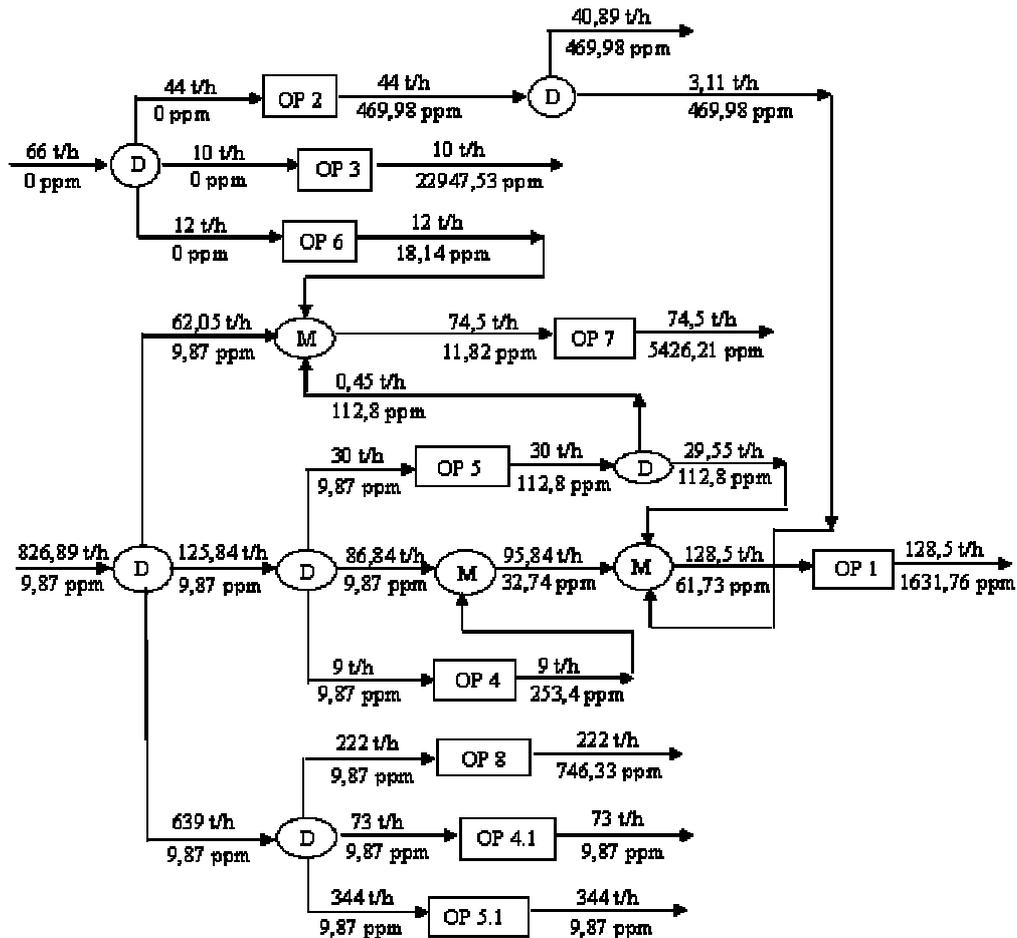


Figura 3.11: Fluxograma para máximo reuso

III.3.2. Regeneração Descentralizada com Eficiência 100%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração com eficiência 100%, gerando uma fonte de água regenerada a 0ppm, independente da concentração de entrada no regenerador.

O procedimento seguido é similar ao procedimento definido por Gomes (2002) para opção de regeneração com reuso, descrito no item III.2.2. No entanto, não há a necessidade de adicionar um novo limite de intervalo de concentração no diagrama de fontes água, uma vez que já existe um intervalo referente à concentração de 0ppm.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0ppm e 9,87ppm, uma fonte originada do processo de regeneração a 0ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C'_{fea} = \{0; 9,87\};$$

$$C'_{\text{reg}} = \{0\};$$

$$C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

$$C' = C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 9,87; 11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.1).

Passo 4:

No problema exemplo, há agora um novo número de fontes internas, uma vez que a fonte originada do processo de regeneração é tratada como uma nova fonte interna de água. Note, porém, que esta fonte somente estará disponível a partir do intervalo onde há uma saída de operação, que disponibilizará a corrente para ser regenerada. Cabe ressaltar que uma vez finalizada a operação a corrente regenerada já pode ser utilizada na operação seguinte, ainda que no mesmo intervalo.

O procedimento para a construção da rede de transferência de massa iniciou-se no intervalo de menor concentração e seguiu-se a metodologia descrita no passo 4 da opção de regeneração com reuso (item III.2.2).

O DFA obtido ao final do procedimento pode ser observado na Figura 3.12 e o fluxograma correspondente está representado na Figura 3.13.

Para melhor visualização dos resultados obtidos no DFA, as operações que, ao final do procedimento, apresentaram um consumo de água diferente da sua vazão limite (escrita no lado esquerdo do diagrama) tiveram esse consumo escrito no final da operação, conforme mostra o DFA da Figura 3.12.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o fluxograma para regeneração descentralizada com eficiência 100% apresentou um consumo de 66 t/h de água a 0ppm e 799,97 t/h de água a 9,87 ppm, totalizando um consumo mínimo de 865,97 t/h.

Concentração (ppm)	0	9,87	11,82	18,14	61,72	112,8	253,4	469,98	746,33	1631,76	5426,21	22947,53
Vazão Limite (t/h)												
44 t/h	2	44 (0,43)	(0,09)	(0,28)	(1,92)	(2,25)	(6,19)	(9,53)				
10 t/h	3	10 (0,10)	(0,02)	(0,06)	(0,44)	(0,51)	(1,41)	(2,17)	(2,76)	(8,85)	(37,94)	(175,21)
12 t/h	6	12 (0,12)	(0,02)	(0,08)								
9 t/h	4	9 (0,02)	(0,06)	(0,39)	(0,46)	(1,27)						
30 t/h	5	30 (0,06)	(0,19)	(1,31)	(1,53)							
222 t/h	8	222 (0,43)	(1,40)	(9,67)	(11,34)	(31,21)	(48,08)	(61,35)				
74,5 t/h	R6 12 t/h		7	42,61 (0,47)	42,61 (3,25)	69,41 (3,81)	71,71 (10,47)	73,26 (16,14)	73,83 (20,59)	74,08 (65,96)	74,31 (282,69)	74,44 t/h
				30,61 t/h								
				26,80 t/h								
				R5 2,30 t/h								
				R4 1,55 t/h								
				R2 0,57 t/h								
				R2 0,25 t/h								
				R2 0,23 t/h								
				R2 0,13 t/h								
128,5 t/h	R5 27,7 t/h				1	61,11 (6,56)	61,11 (18,07)	99,71 (27,83)	112,98 (35,51)	118,73 (113,78)	124,03 t/h	
				33,41 t/h								
				R4 7,45 t/h								
				31,15 t/h								
				R2 13,27 t/h								
				R2 5,75 t/h								
				R2 5,30 t/h								
73 t/h	4.1	73 t/h										
344 t/h	5.1	344 t/h										
				142,5 t/h	525,47 t/h	525,47 t/h	513,47 t/h	513,47 t/h	483,47 t/h	474,47 t/h	430,47 t/h	208,47 t/h
											84,44 t/h	10 t/h

Figura 3.12: DFA para regeneração descentralizada com eficiência 100%, com reuso

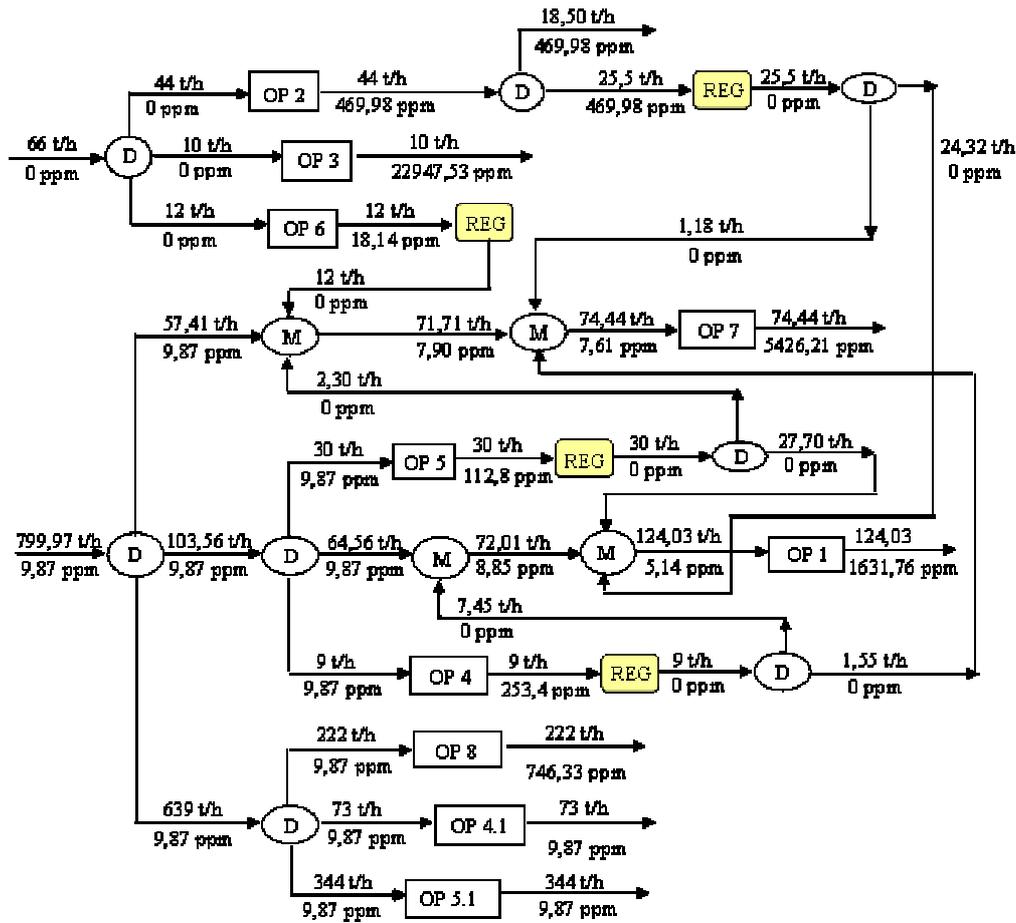


Figura 3.13: Fluxograma para regeneração descentralizada com eficiência 100%, com reuso

III.3.3. Regeneração Descentralizada com Eficiência 90%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração descentralizada, com eficiência de 90%, originando novos intervalos de concentração no DFA.

Visto que o DFA do item (III.3.2) indica a regeneração das correntes de efluente de quatro operações (operações 2, 4, 5 e 6), estas foram tomadas como base para o DFA do presente item. Utilizando a Eq. (3.7), calculou-se a concentração das fontes originadas a partir da regeneração destas quatro operações.

Logo, a regeneração da corrente de efluente da operação 2 originou uma fonte a 47 ppm e disponibilidade de 44 t/h; da operação 4 uma fonte a 25,34 ppm de 9 t/h; da operação 5 uma fonte a 11,28 ppm de 30 t/h e da operação 6 uma fonte a 1,81 ppm de 12 t/h.

As fontes originadas do processo de regeneração são tratadas como novas fontes internas de água e somente estarão disponíveis a partir do intervalo onde há uma saída das suas respectivas operações de origem, que disponibilizará cada corrente para ser

regenerada. Cabe ressaltar que uma vez finalizada a operação a corrente regenerada já pode ser utilizada na operação seguinte, ainda que no mesmo intervalo.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0 e 9,87 ppm, quatro fontes originadas do processo de regeneração a 1,81; 11,28; 25,34 e 47 ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$\begin{aligned}C'_{\text{fea}} &= \{0; 9,87\}; \\C'_{\text{reg}} &= \{1,81; 11,28; 25,34; 47\}; \\C'_{\text{fia}} &= \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\} \\C' &= C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 1,81; 9,87; 11,28; 11,82; 18,14; 25,34; 47; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}\end{aligned}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.1).

Passo 4:

Apesar da metodologia proposta no presente item e nos itens seguintes sugerirem uma abordagem diferente de Gomes (2002), o passo 4 destas metodologias segue o mesmo conceito de remoção da carga de contaminantes presente em cada intervalo de concentração apresentado por Gomes (2002).

Logo, o DFA obtido ao final do procedimento pode ser observado na Figura 3.14 e o fluxograma correspondente está representado na Figura 3.15.

A partir dos resultados do procedimento proposto para regeneração descentralizada com eficiência 90%, com reuso, observa-se um consumo de 66 t/h de água a 0ppm e 802,39 t/h de água a 9,87ppm, totalizando um consumo mínimo de 868,39 t/h.

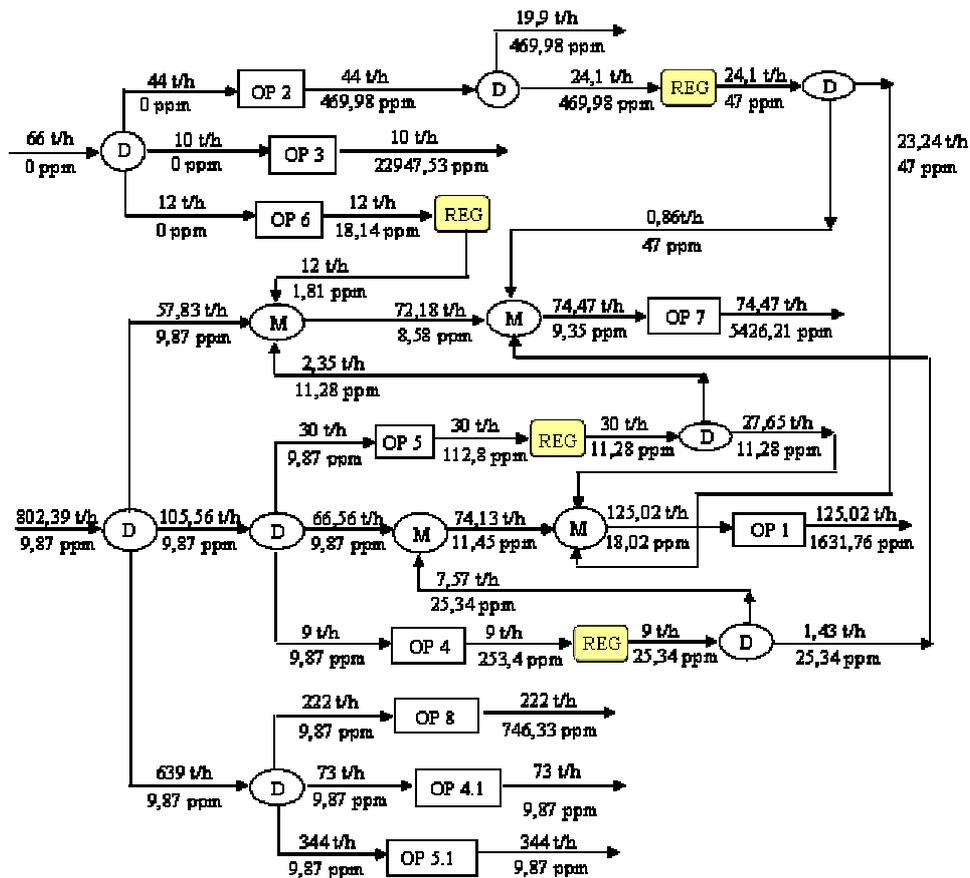


Figura 3.15: Fluxograma para regeneração descentralizada com eficiência 90%, com reuso

III.3.4. Regeneração Descentralizada com Eficiência 98,79%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração descentralizada, com eficiência de 98,79%, originando novos intervalos de concentração no DFA.

Visto que o DFA do item (III.3.2) indica a regeneração das correntes de efluente de quatro operações (operações 2, 4, 5 e 6), estas foram tomadas como base para o DFA do presente item. Utilizando a Eq. (3.7) calculou-se a concentração das fontes originadas a partir da regeneração destas quatro operações.

Logo, a regeneração da corrente de efluente da operação 2 originou uma fonte a 5,69 ppm e disponibilidade de 44 t/h; da operação 4 uma fonte a 3,07 ppm de 9 t/h; da operação 5 uma fonte a 1,36 ppm de 30 t/h e da operação 6 uma fonte a 0,22 ppm de 12 t/h.

As fontes originadas do processo de regeneração são tratadas como novas fontes internas de água e somente estarão disponíveis a partir do intervalo onde há uma saída das suas respectivas operações de origem, que disponibilizará cada corrente para ser regenerada. Cabe ressaltar que uma vez finalizada a operação a corrente regenerada já pode ser utilizada na operação seguinte, ainda que no mesmo intervalo.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas a 0 e 9,87 ppm, quatro fontes originadas do processo de regeneração a 0,22; 1,36; 3,07 e 5,69 ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C'_{\text{fea}} = \{0; 9,87\};$$

$$C'_{\text{reg}} = \{0,22; 1,36; 3,07; 5,69\};$$

$$C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

$$C' = C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 0,22; 1,36; 3,07; 5,69; 9,87; 11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.1).

Passo 4:

O passo 4 desta metodologia segue o mesmo conceito de remoção da carga de contaminantes presente em cada intervalo de concentração, conforme descrito por Gomes (2002).

O DFA obtido ao final do procedimento pode ser observado na Figura 3.16 e o fluxograma correspondente está representado na Figura 3.17.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o fluxograma para regeneração descentralizada com eficiência de 98,79%, com reuso apresentou um consumo de água desmineralizada igual a 66 t/h e de água industrial igual a 800,26 t/h, totalizando um consumo mínimo de 866,26 t/h.

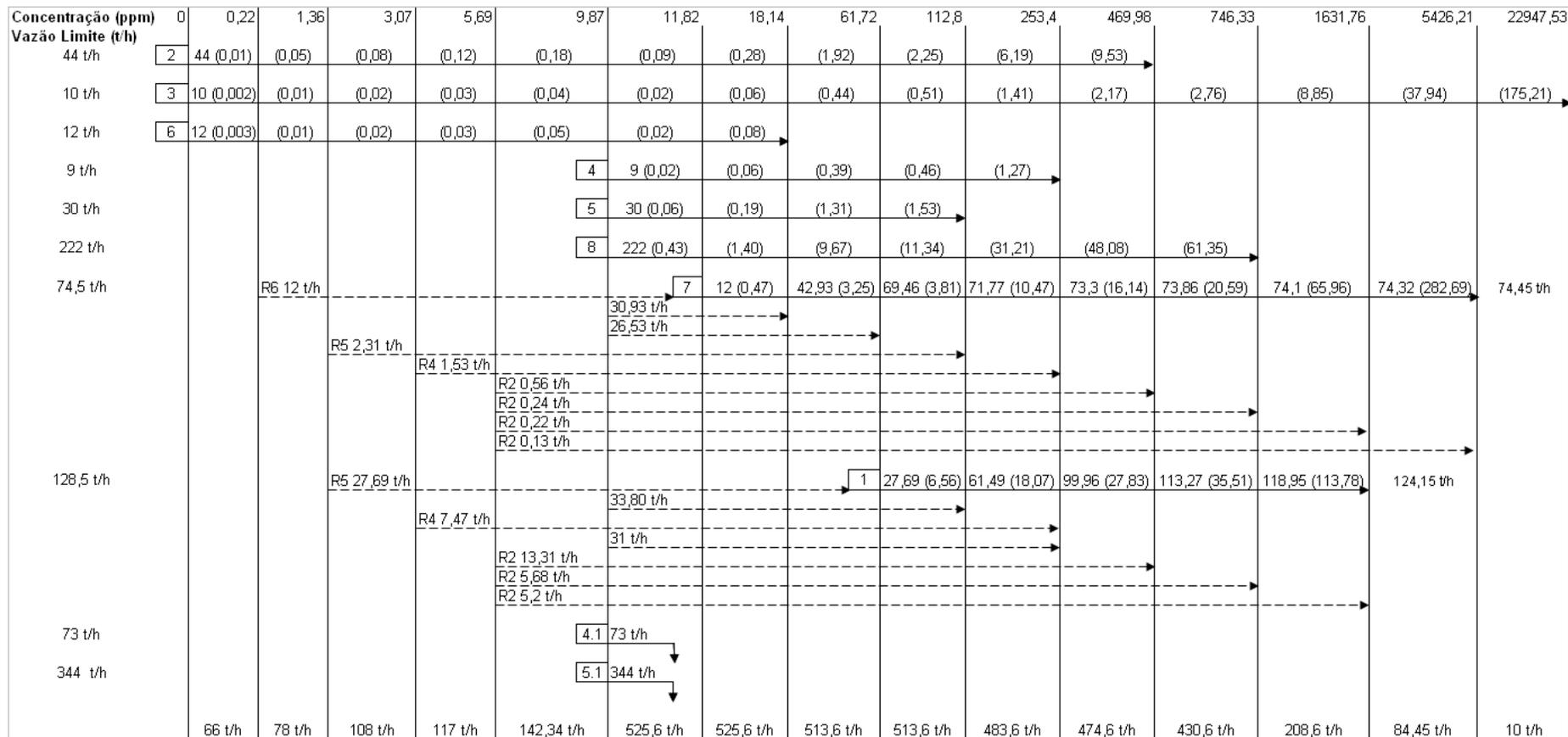


Figura 3.16: DFA para regeneração descentralizada com eficiência 98,79%, com reuso

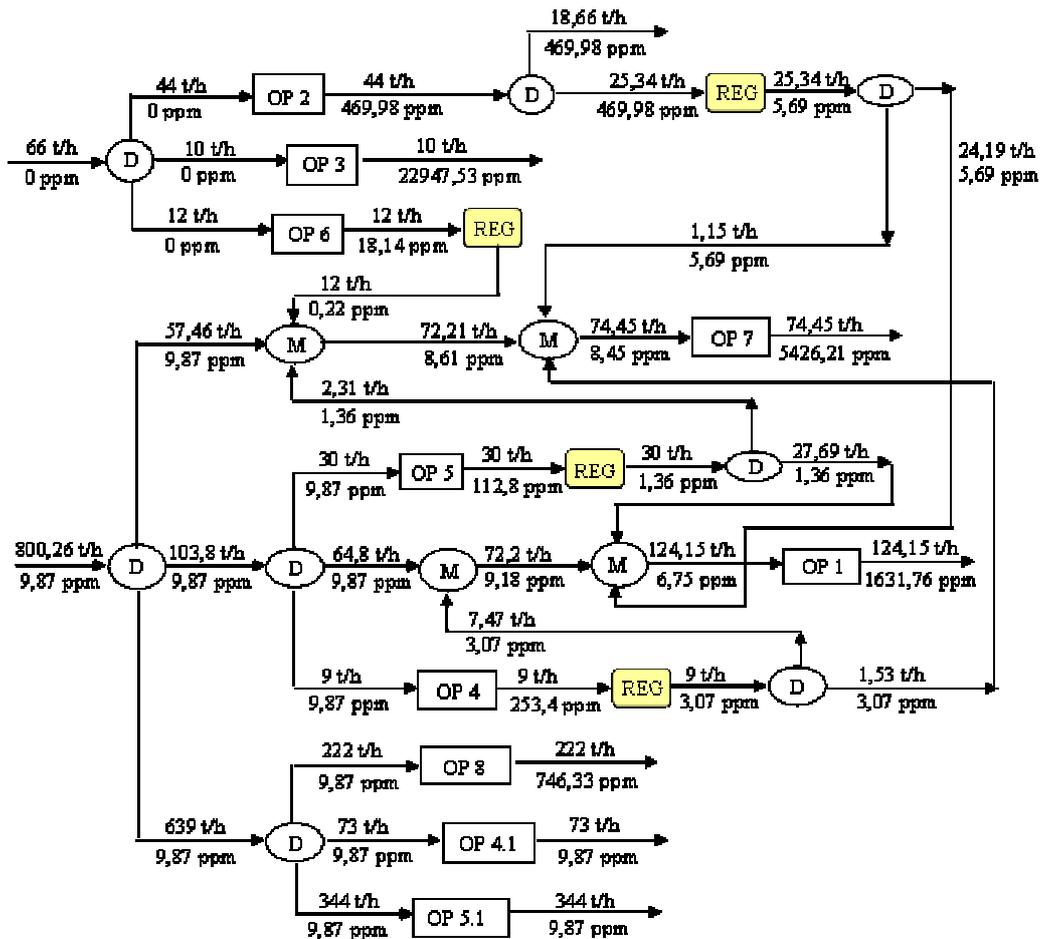


Figura 3.17: Fluxograma para regeneração descentralizada com eficiência de 98,79%, com reuso

III.3.5. Regeneração Centralizada com Eficiência 90%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração centralizada, com eficiência de 90%, originando um novo intervalo de concentração no DFA.

Visto que o DFA do item (III.3.2) indica a regeneração das correntes de efluente de quatro operações (operações 2, 4, 5 e 6), estas foram tomadas como base para o DFA do presente item. Desta forma, definiu-se uma concentração média de entrada no regenerador, o qual originou uma fonte de água regenerada com concentração de 27,96 ppm e disponibilidade de 95 t/h (soma das vazões limites das quatro operações), não sendo necessário aguardar a saída de uma das quatro operações para esta fonte ser utilizada.

O procedimento proposto é apresentado a seguir de forma sequencial.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0ppm e 9,87ppm, uma fonte originada do processo de regeneração a 27,96 ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C'_{\text{fea}} = \{0; 9,87\};$$

$$C'_{\text{reg}} = \{27,96\};$$

$$C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

$$C' = C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 9,87; 11,82; 18,14; 27,96; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.1).

Passo 4:

O passo 4 desta metodologia segue o mesmo conceito de remoção da carga de contaminantes presente em cada intervalo de concentração, conforme descrito por Gomes (2002).

Desta forma, obtém-se o DFA para regeneração centralizada com eficiência de 90%, com reuso (Figura 3.18) e o fluxograma correspondente (Figura 3.19).

A partir dos resultados do procedimento proposto para regeneração centralizada com eficiência 90%, com reuso, nota-se um consumo de água desmineralizada igual a 66 t/h e de água industrial igual a 782,86, totalizando um consumo mínimo de 848,86 t/h.

Concentração (ppm)	0	9,87	11,82	18,14	27,96	61,72	112,8	253,4	469,98	746,33	1631,76	5426,21	22947,53
Vazão Limite (t/h)													
44 t/h	2	44 (0,43)	(0,09)	(0,28)	(0,43)	(1,49)	(2,25)	(6,19)	(9,53)				
10 t/h	3	10 (0,10)	(0,02)	(0,06)	(0,10)	(0,34)	(0,51)	(1,41)	(2,17)	(2,76)	(8,85)	(37,94)	(175,21)
12 t/h	6	12 (0,12)	(0,02)	(0,08)									
9 t/h	4	9 (0,02)	(0,06)	(0,09)	(0,30)	(0,46)	(1,27)						
30 t/h	5	30 (0,06)	(0,19)	(0,29)	(1,01)	(1,53)							
222 t/h	8	222 (0,43)	(1,40)	(2,18)	(7,49)	(11,34)	(31,21)	(48,08)	(61,35)				
74,5 t/h		56,93 t/h	7	56,93 (0,47)	56,93 (0,73)	66,47 (2,52)	74,5 (3,81)	(10,47)	(16,14)	(20,59)	(65,96)	(282,69)	
		9,54 t/h				R 8,03 t/h							
128,5 t/h						R 77,37 t/h	1	77,37 (6,56)	77,37 (18,07)	107,6 (27,83)	117,44 (35,51)	121,59 (113,78)	125,36 t/h
						R 9,6 t/h							
		20,63 t/h											
		9,84 t/h											
		4,15 t/h											
		3,77 t/h											
73 t/h	4.1	73 t/h											
344 t/h	5.1	344 t/h											
		66 t/h	431,86 t/h	431,86 t/h	419,86 t/h	514,86 t/h	514,86 t/h	484,86 t/h	475,86 t/h	431,86 t/h	209,86 t/h	84,5 t/h	10 t/h

Figura 3.18: DFA para regeneração centralizada com eficiência 90%, com reuso

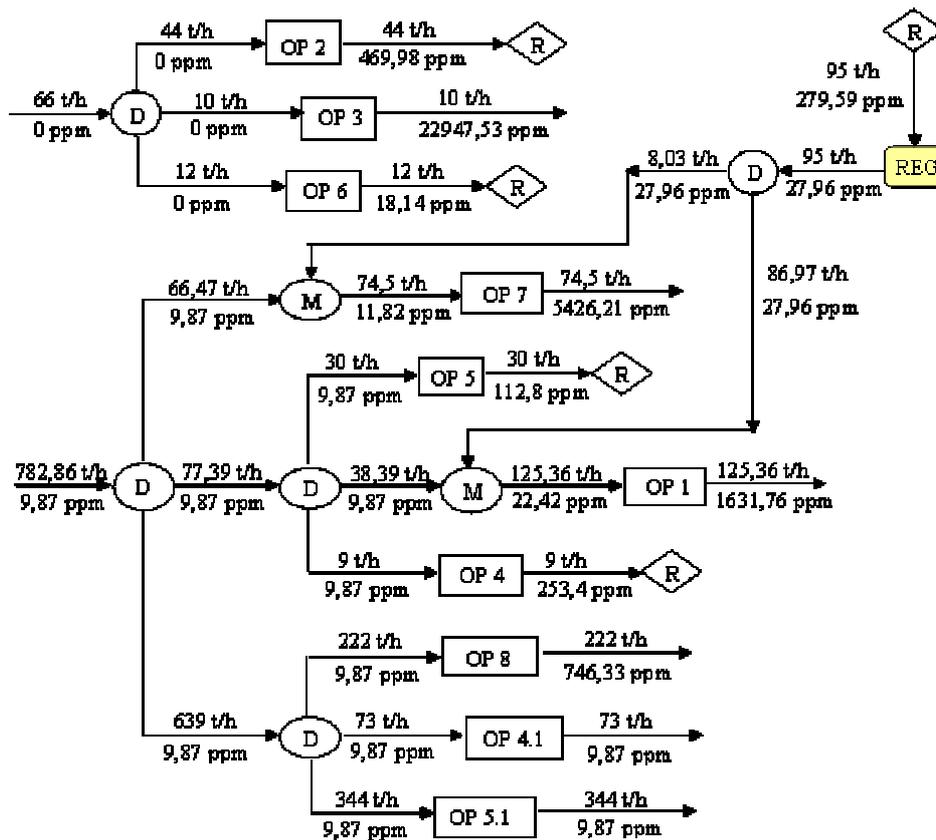


Figura 3.19: Fluxograma para regeneração centralizada com eficiência de 90%, com reuso

III.3.6. Regeneração Centralizada com Eficiência 98,79%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração centralizada, com eficiência de 98,79%, originando um novo intervalo de concentração no DFA.

Visto que o DFA do item (III.3.2) indica a regeneração das correntes de efluente de quatro operações (operações 2, 4, 5 e 6), estas foram tomadas como base para o DFA do presente item. Desta forma, definiu-se uma concentração média de entrada no regenerador, o qual originou uma fonte de água regenerada com concentração de 3,38 ppm e disponibilidade de 95 t/h (soma das vazões limites das quatro operações), não sendo necessário aguardar a saída de uma das quatro operações para esta fonte ser utilizada.

O procedimento proposto é apresentado a seguir de forma sequencial.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0ppm e 9,87ppm, uma fonte originada do processo de regeneração a 3,38 ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C'_{\text{fea}} = \{0; 9,87\};$$

$$C'_{\text{reg}} = \{3,38\};$$

$$C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

$$C' = C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 3,38; 9,87; 11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.1).

Passo 4:

O passo 4 desta metodologia segue o mesmo conceito de remoção da carga de contaminantes presente em cada intervalo de concentração, conforme descrito por Gomes (2002).

O DFA para regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso encontra-se apresentado na Figura 3.20. No entanto, observa-se que ao final da sua montagem as correntes de efluente regeneradas (correntes das operações 2, 4, 5, e 6) originaram apenas 93,8 t/h de fonte a 3,41 ppm, diferente da vazão de 95 t/h e concentração de 3,38 ppm, considerada inicialmente.

Desta forma duas opções podem ser adotadas:

- **1ª opção:** inserir um ponto de mistura de fontes internas e externas na entrada do regenerador para garantir uma fonte regenerada com concentração de 3,38ppm e vazão 95 t/h, conforme indicado no fluxograma da Figura 3.21. Para isso fez-se o balanço global e o balanço por componente utilizando a fonte externa a 0ppm, a fonte interna proveniente do final da operação 8 (746,33ppm) e a corrente de entrada do processo de regeneração a 281,52 ppm e 93,8 t/h.
- **2ª opção:** recalculer o DFA considerando a fonte regenerada com disponibilidade de 93,8 t/h e concentração 3,41ppm, repetindo a iteração caso não haja convergência do resultado. A Figura 3.22 mostra o fluxograma montado a partir do DFA recalculado.

Apesar da opção 2 apresentar um consumo de água superior em 0,22 t/h com relação à opção 1, ambas as redes apresentaram custos similares. Logo, optou-se pela opção 2, cuja rede é estruturalmente mais simples.

De acordo com os resultados obtidos a partir do procedimento citado para regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso, observa-se um consumo de 66 t/h a 0ppm e 781,18 t/h a 9,87 ppm, totalizando um consumo mínimo de água igual a 847,18 t/h.

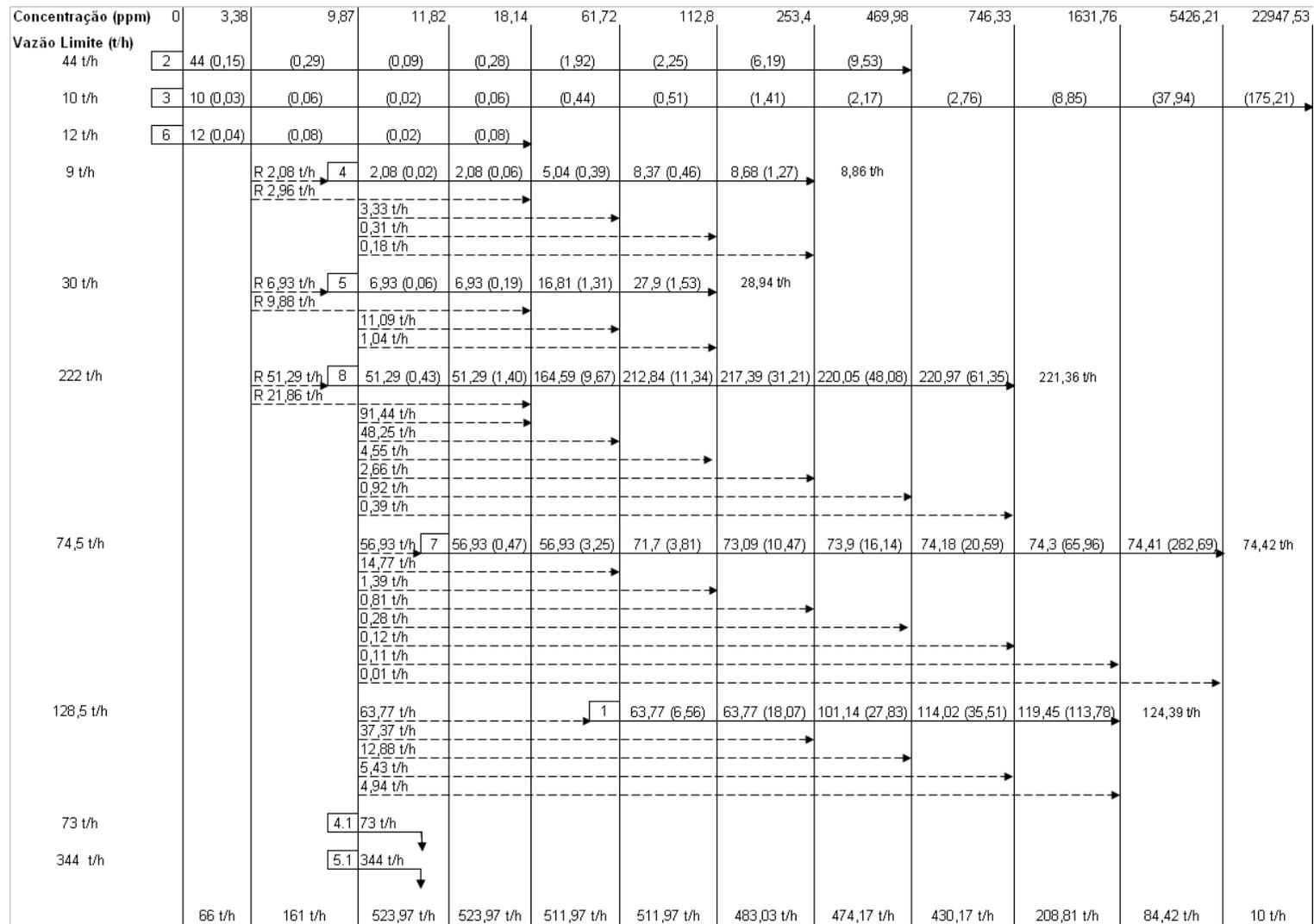


Figura 3.20: DFA para regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso

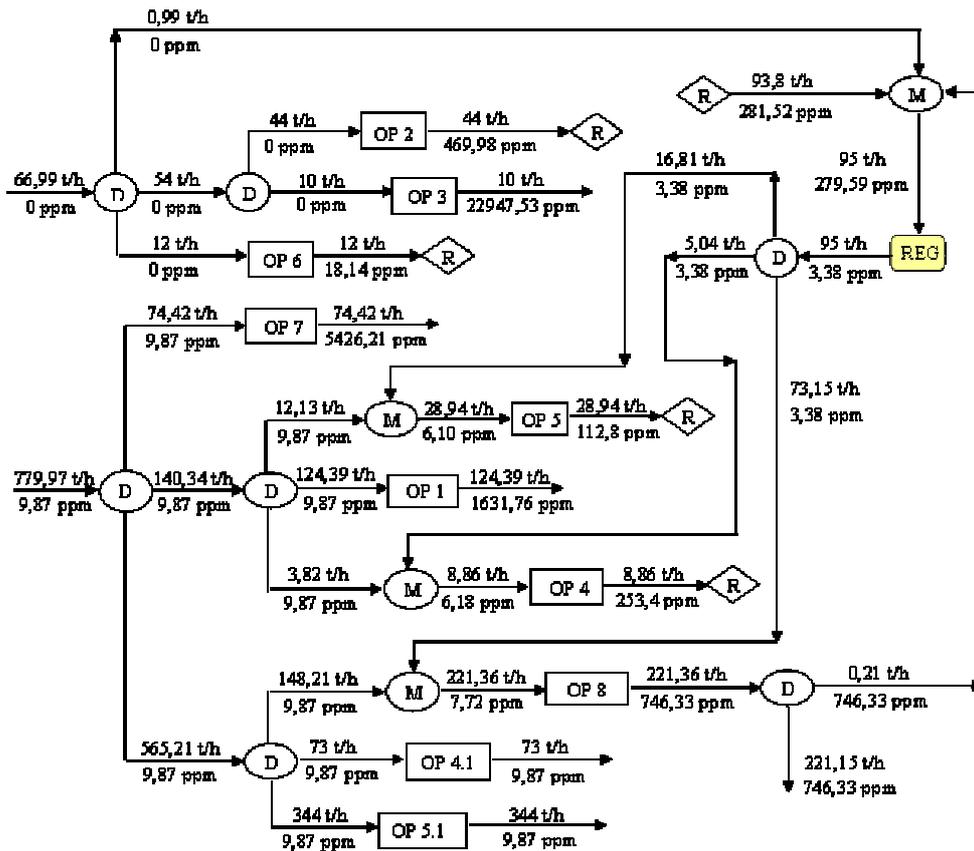


Figura 3.21: Fluxograma para regeneração centralizada com eficiência de 98,79%, com reuso (1ª opção)

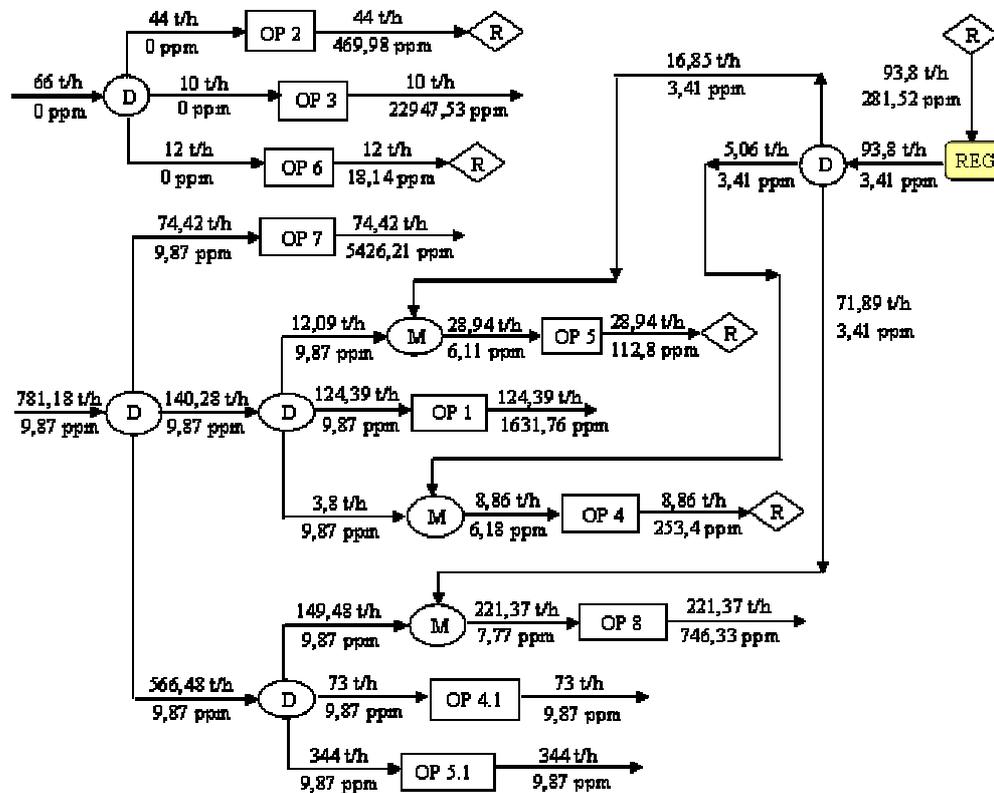


Figura 3.22: Fluxograma para regeneração centralizada com eficiência de 98,79%, com reuso (2ª opção)

III.3.7. Regeneração Centralizada com Eficiência 100%, com Reuso

Admite-se que o problema exemplo possui um processo de regeneração de eficiência 100% e que todos os efluentes são misturados e regenerados, obtendo-se uma corrente com concentração de 0ppm. O limite máximo de vazão desta fonte é igual à soma das vazões de todas as operações (caso em que todas as operações são regeneradas, exceto as operações de perda), não sendo necessário aguardar a saída de uma operação para esta fonte ser utilizada.

Apesar do processo de regeneração gerar uma nova fonte, não há a necessidade de adicionar um novo limite de intervalo de concentração no diagrama de fontes água, uma vez que já existe um intervalo referente à concentração de 0ppm.

Passo 1:

Para o problema exemplo, há duas fontes externas de concentração 0ppm e 9,87ppm, uma fonte originada do processo de regeneração a 0ppm e as fontes internas, já definidas no item de máximo reuso (item III.3.1). Logo, os valores de concentração que definem os limites dos intervalos do DFA são dados por:

$$C'_{\text{fea}} = \{0; 9,87\};$$

$$C'_{\text{reg}} = \{0\};$$

$$C'_{\text{fia}} = \{11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

$$C' = C'_{\text{fea}} \cup C'_{\text{reg}} \cup C'_{\text{fia}} = \{0; 9,87; 11,82; 18,14; 61,72; 112,8; 253,4; 469,98; 746,33; 1631,76; 5426,21; 22947,53\}$$

Os passos 2 e 3 são similares ao procedimento de máximo reuso (item III.3.I).

Passo 4:

O passo 4 desta metodologia segue o mesmo conceito de remoção da carga de contaminantes presente em cada intervalo de concentração, conforme descrito por Gomes (2002).

Logo, obtém-se o DFA para regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso (Figura 3.23) e o fluxograma correspondente (Figura 3.24).

De acordo com fluxograma para regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso, observa-se um consumo nulo de água desmineralizada e 417 t/h de água industrial, totalizando um consumo mínimo de 417 t/h de água.

Cabe ressaltar que o procedimento proposto neste item se aproxima da opção de regeneração com reciclo descrita em Gomes (2002).

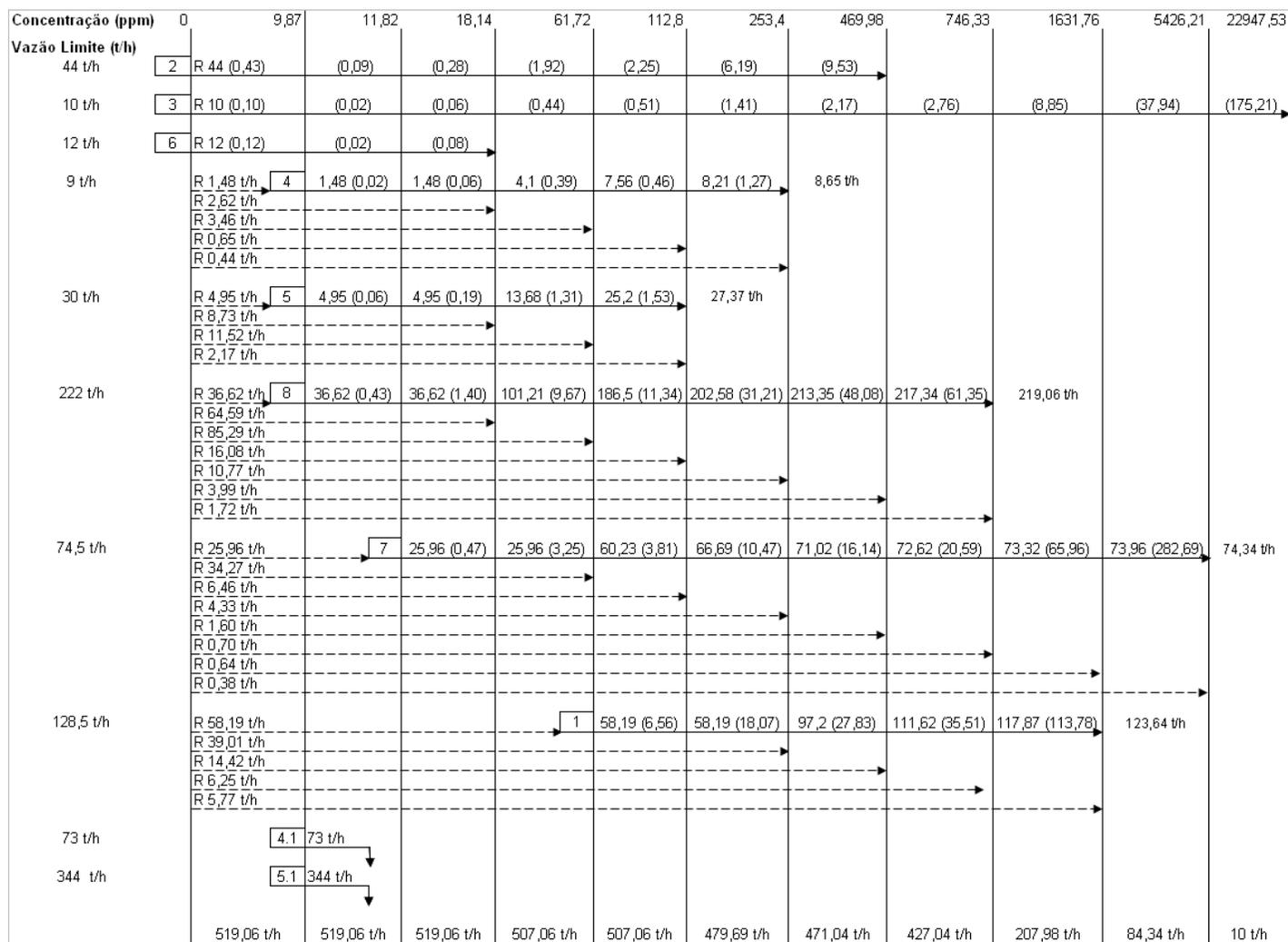


Figura 3.23: DFA para regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso

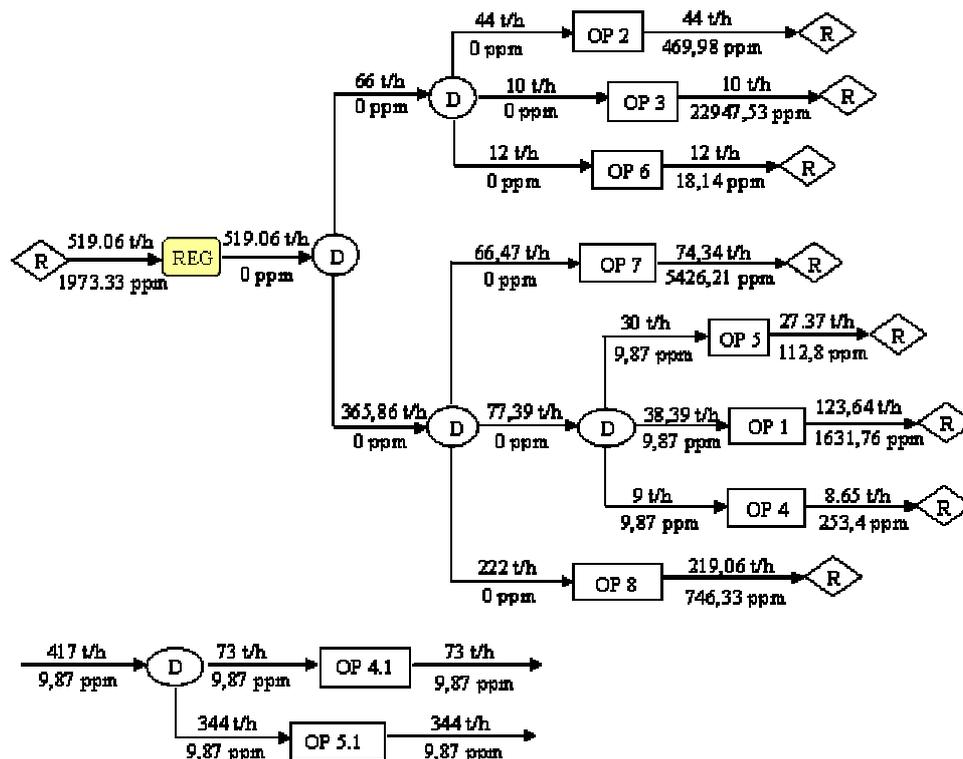


Figura 3.24: Fluxograma para regeneração centralizada com eficiência de 100%, com reuso

III.3. Análise dos Resultados

A Tabela 3.3 e a Figura 3.25 apresentam uma análise sucinta dos resultados obtidos a partir das metodologias propostas no presente capítulo. Como referência, foram utilizadas informações sobre o consumo de água desmineralizada e industrial no processo da refinaria, além de dados sobre a existência de um processo de regeneração com eficiência de 98,79%, conforme apresentado no Capítulo II.

Cabe ressaltar que esta análise leva em consideração apenas os resultados de consumo mínimo de água das redes analisadas. A avaliação econômica dos casos estudados será abordada no Capítulo IV.

Tabela 3.3: Consumo mínimo de água para os diferentes casos estudados

Água Consumida (t/h)	Fluxograma base (Regeneração 98,79%)	Máximo Reuso	Regeneração Descentralizada (100%) + Reuso	Regeneração Descentralizada (90%) + Reuso	Regeneração Descentralizada (98,79%) + Reuso	Regeneração Centralizada (90%) + Reuso	Regeneração Centralizada (98,79%) + Reuso	Regeneração Centralizada (100%) + Reuso
Água desmineralizada (0 ppm)	113,5	66	66	66	66	66	66	0
Água industrial (9,87 ppm)	688	826,89	799,97	802,39	800,26	782,86	781,18	417
Total	801,5	892,89	865,97	868,39	866,26	848,86	847,18	417

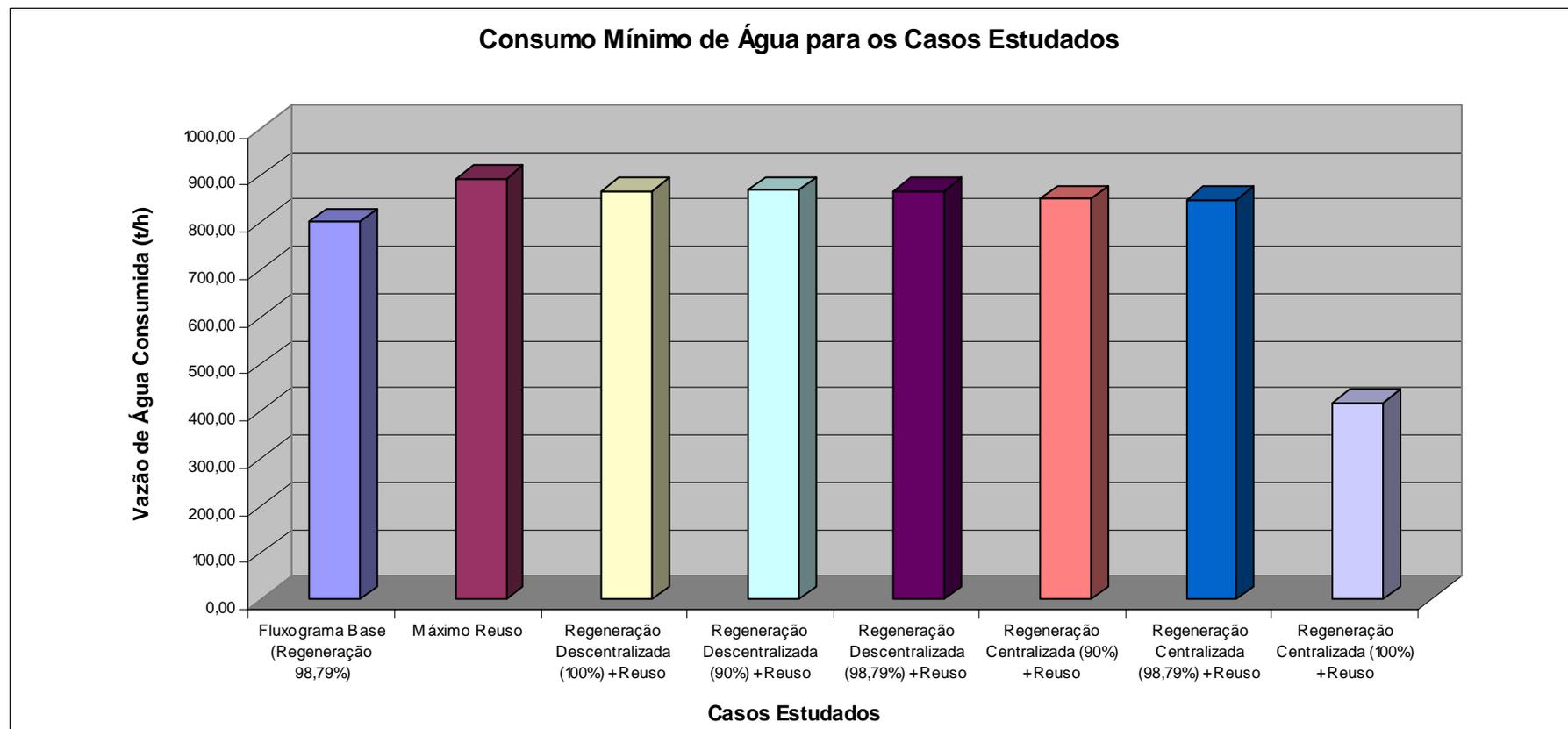


Figura 3.25: Gráfico comparativo da vazão de água consumida para os diferentes casos estudados

Com o auxílio da Tabela 3.3 e da Figura 3.25, observa-se que o fluxograma de máximo reuso apresentou um consumo total de água maior que o fluxograma base, 892,89 t/h contra 801,5 t/h. Isto era esperado, uma vez que o fluxograma real possui processo de regeneração.

O mesmo ocorreu com os fluxogramas de regeneração descentralizada com eficiência 100%, 90% e 98,79%, com reuso, os quais apresentaram um consumo total de água igual a 865,97 t/h, 868,39 t/h e 866,26, respectivamente.

Os fluxogramas de regeneração centralizada com eficiência 90% e 98,79%, com reuso também apresentaram um consumo total de água maior que o fluxograma base, 848,86 t/h e 847,18 t/h, respectivamente, contra 801,5 t/h.

Já o fluxograma de regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso apresentou um consumo total de água menor que o fluxograma base, 417 t/h contra 801,5 t/h, podendo este ser uma proposta de melhoria do processo atual caso seja viável economicamente. Cabe ressaltar que deverá haver aumento no custo da regeneração, contrabalançado pela diminuição do consumo de água.

Observa-se, ainda, que este fluxograma se aproxima do conceito de “descarte zero” de efluentes (quando o circuito de água é fechado sem descarte de efluentes), exceto pelo fato de haver uma corrente de efluente originada no processo de regeneração, a qual não é considerada no presente trabalho.

Outra observação importante é o fato dos DFA's de regeneração centralizada terem apresentado estruturas de redes com menor consumo de água que os DFA's de regeneração descentralizada. Note ainda que Gomes (2002) somente trata de regeneração com concentração de saída fixa, independente da entrada. A metodologia aqui utilizada é mais flexível.

Capítulo IV

Avaliação Econômica

IV.1. Estimativa de Custos

Neste item são apresentados cálculos de custos para os casos estudados. Os dados econômicos utilizados foram definidos a partir de dados de Wang e Smith (1994) e pesquisas de mercado (2004/2005). Esses dados podem ser vistos na Tabela 4.1 e incluem um valor de custo para a água desmineralizada e industrial.

Além disso, foram utilizadas algumas correlações (Wang & Smith, 1994) como:

$$\frac{C_{i1}}{C_{i2}} = \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^{0.7} \quad (1)$$

$$\frac{C_{o1}}{C_{o2}} = \left(\frac{f_1}{f_2} \right) \quad (2)$$

onde, C_{i1} e C_{i2} são os custos de investimento em função das respectivas vazões f_1 e f_2 . Similarmente, C_{o1} e C_{o2} são os custos operacionais em função das respectivas vazões f_1 e f_2 .

Tabela 4.1: Dados para a avaliação econômica

	Custo de Investimentos (US\$)	Custo Operacional (US\$)
Tratamento final de linha ¹	34200 $f^{0.7}$	1,0067 f
Regenerador - 98,79% ¹	16800 $fr^{0.7}$	1,0 fr
Regenerador - 90 e 100%	16180,34 $fr^{0.7}$	0,074 fr

onde f é a vazão de água direcionada para tratamento de final de linha em t/h e fr é a vazão de água regenerada em t/h

Dados adicionais:
Custo de água tratada = 4,25 US\$/ton
Custo de água industrial (CEDAE) = 3,31 US\$/ton
Operação anual = 8600h/ano
Depreciação anual do custo de capital = 0,1
Fator de conversão R\$ / US\$ = 2,36

Fonte: Wang e Smith (1994) e pesquisas de mercado (2004/2005)

O custo de investimento é o montante dos recursos empatados e arriscados para implantar um projeto até torná-lo em condições de operação comercial. É constituído do investimento fixo, do capital de giro e do investimento para a partida da planta.

O investimento fixo representa o investimento necessário para aquisição e instalação dos equipamentos com todos os recursos auxiliares necessários à operação do processo. O investimento é estimado segundo o valor total dos equipamentos principais do processo, pois estes representam a maior parcela de um investimento na indústria química.

O capital de giro é o investimento adicional, após o investimento fixo, necessário para colocar um projeto nas condições de operação comercial, ou seja, custos de investimento destinados ao pagamento de salários, à formação de estoque de matérias-primas e de produtos acabados e ao financiamento das vendas. Constituem em cerca de 15% dos custos de investimento fixo (Peters & Timmerhaus, 1991).

O investimento para a partida da planta, aproximadamente 9% dos custos do investimento fixo, estão ligados às modificações do processo necessárias para atender às especificações do projeto, à mão-de-obra adicional necessária para o início de operação da planta e à perda de rendimento durante a remoção de imperfeições nas linhas de processamento (Peters & Timmerhaus, 1991).

Finalmente, o custo operacional inclui os custos diretos (são os custos diretamente proporcionais à produção, incluindo matéria-prima, utilidades, manutenção, suprimentos operacionais, mão-de-obra operacional e de supervisão, utilização de laboratórios e patentes).

Os dados de custos adotados para a água industrial e desmineralizada foram baseados nos custos com consumo de água, via CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgotos), de uma refinaria de pequeno porte situada no estado do Rio de Janeiro.

Os custos referentes aos regeneradores, apresentados na Tabela 4.1, foram baseados nos custos de um processo de regeneração com stripper (regenerador 98,79%), e de um processo de regeneração com troca iônica (regenerador 90 e 100%).

Os custos do processo de regeneração com stripper foram estimados a partir de Wang e Smith (1994), e do processo de troca iônica a partir de uma proposta orçamentária da empresa AQUAFIL para uma unidade de troca iônica, de sistema automático, com capacidade para tratar 20 t/h de água. A unidade é composta de um filtro de carvão-ativo, um trocador de cátions e um trocador de ânions e, com base nos dados da proposta orçamentária, utilizou-se as equações 4.1 e 4.2 para estimar os custos de investimento e os custos operacionais desta unidade. Uma vez estimados com base na moeda nacional, os custos foram convertidos para a moeda americana através de um fator de conversão de 2,36, conforme especificado na Tabela 4.1.

Cabe ressaltar que os custos fixos (equipamentos) somente contemplam os equipamentos para tratamento e regeneração da água. Os equipamentos nos quais as correntes são utilizadas não estão incluídos na presente análise. Os custos ligados ao tratamento de final de linha e aos processos de regeneração são considerados independentes da concentração da corrente.

IV.2. Avaliação Econômica das Redes

O algoritmo gera fluxogramas de redes de equipamentos que utilizam água a partir dos quais pode-se avaliar os custos e com isso propor melhorias na instalação do processo atual, tendo em vista a redução do consumo de água com o menor custo.

Os resultados para avaliação econômica das redes propostas neste trabalho podem ser vistos na Tabela 4.2 e na Figura 4.1. O custo total anual é a soma do custo total operacional (US\$/ano) com o custo de investimento em base anual (US\$/ano). O custo total operacional anual é a soma dos custos operacionais dos processos de tratamento e regeneração informados na Tabela 4.2, dos custos de consumo de água a 0ppm e de água a 9,87 ppm. O custo de investimento em base anual é a soma dos custos de investimento nos processos pertinentes multiplicados pelo fator de depreciação anual.

É importante observar que o custo de investimento com tratamento de final de linha não foi considerado em nenhuma das opções, pois a estação de tratamento (ETE) já existe no processo atual. O mesmo ocorreu com o custo de investimento do regenerador com eficiência de 98,79% (unidade de stripper) para o fluxograma base e para a opção de regeneração centralizada com eficiência 98,79%, com reuso.

Nas opções de regeneração descentralizada, tanto o custo de investimento como o custo operacional foram calculados com base nos quatro regeneradores utilizados na montagem dessas redes. Esse critério foi válido inclusive para a opção de regeneração descentralizada com eficiência 98,79%, uma vez que a unidade de stripper existente no processo atual estaria superdimensionado para ser aproveitada como um dos quatro regeneradores adotados.

Tabela 4.2: Resultados da avaliação econômica para as diversas opções de gerenciamento de água

	Consumo Base (Regeneração 98,79%)			Máximo Reuso		Regeneração Descentralizada (100%) + Reuso			Regeneração Descentralizada (90%) + Reuso			Regeneração Descentralizada (98,79%) + Reuso			Regeneração Centralizada (90%) + Reuso			Regeneração Centralizada (98,79%) + Reuso			Regeneração Centralizada (100%) + Reciclo		
	0	9,87	61,72 (reg)	0	9,87	0	9,87	0 (reg)	0	9,87	1,81 / 11,28 / 25,34 / 47 (reg)	0	9,87	0,22 / 1,36 / 3,07 / 5,69 (reg)	0	9,87	27,96 (reg)	0	9,87	3,41 (reg)	0	9,87	0 (reg)
Concentração da Fonte de Água Consumida (ppm)	0	9,87	61,72 (reg)	0	9,87	0	9,87	0 (reg)	0	9,87	1,81 / 11,28 / 25,34 / 47 (reg)	0	9,87	0,22 / 1,36 / 3,07 / 5,69 (reg)	0	9,87	27,96 (reg)	0	9,87	3,41 (reg)	0	9,87	0 (reg)
Vazão de Água Consumida (t/h)	113,5	688	128,5	66	826,89	66	799,97	76,5	66	802,39	75,1	66	800,26	76,34	66	782,86	95	66	781,18	93,8	0	417	519,06
Vazão de Água para Tratamento de Final de Linha (t/h)	384,5			475,89		448,97			451,39			449,26			431,86			429,96			0		
Custo Água Tratada (US\$/ano)	4.148.425			2.412.300		2.412.300			2.412.300			2.412.300			2.412.300			2.412.300			0		
Custo Água Industrial (US\$/ano)	19.584.608			23.538.251		22.771.946			22.840.834			22.780.201			22.284.893			22.237.070			11.870.322		
Custo de Investimento com Amortização Anual (US\$/ano)	0			0		49.859			49.254			51.698			39.210			0			128.718		
Custo Operacional de Processo (US\$/ano)	516			479		458			460			529			442			527			38		
Custo Total Anual (US\$/ano)	23.733.549			25.951.030		25.234.563			25.302.848			25.244.727			24.736.844			24.649.897			11.999.079		

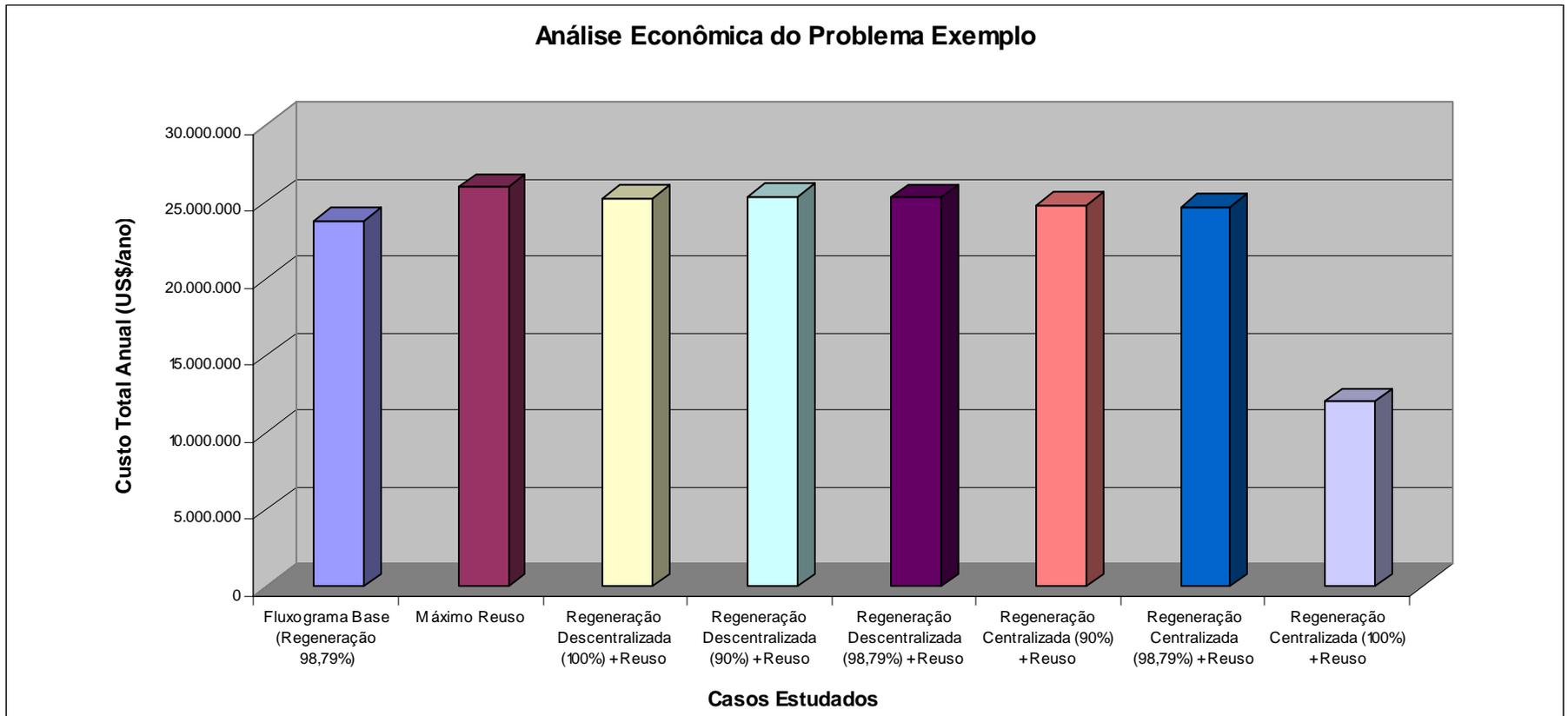


Figura 4.1: Gráfico comparativo dos custos anuais para as diversas opções de gerenciamento de água

De acordo com os resultados apresentados, observa-se um comportamento similar entre os custos totais anuais (Figura 4.1) e o consumo de água (Figura 3.25). Desta forma, conclui-se que a melhor alternativa, tanto do ponto de vista econômico como de consumo mínimo de água, para o problema exemplo é o caso onde há regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso. Deve-se considerar, no entanto, que o reciclo apresentado nesta opção pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos no processo de regeneração.

Capítulo V

Conclusão

O presente trabalho propôs alguns procedimentos, dentro do Algoritmo Diagrama de Fontes de Água, que levam em conta a possibilidade de utilização da regeneração com reuso. Foram analisadas opções para máximo reuso, regeneração descentralizada (com eficiências de 90; 98,79 e 100%) com reuso e regeneração centralizada (com eficiências de 90; 98,79 e 100%) com reuso.

Os procedimentos foram testados e comparados com a utilização de dados típicos de uma Refinaria do Sistema Petrobrás.

No processo analisado, com as hipóteses adotadas, o fluxograma de regeneração centralizada com eficiência 100%, com reuso mostrou-se a melhor opção, tanto economicamente como em relação ao consumo mínimo de água. No entanto, como houve reciclo no processo, deve-se considerar a possibilidade de acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

Observa-se que as metodologias propostas para as opções de regeneração com eficiências 98,79 e 100% apresentaram fluxogramas com consumo de água e custos maiores que o fluxograma do processo original. Isto não era esperado visto que a eficiência do processo real (98,79%) é igual ou menor que as eficiências utilizadas. No entanto, cabe ressaltar que a metodologia proposta prevê a regeneração de operações diferentes das operações regeneradas no processo original, gerando resultados diferentes.

De acordo com os procedimentos propostos neste trabalho, observou-se que os DFA's de regeneração centralizada apresentaram estruturas de redes com menor consumo de água e menores custos que os DFA's de regeneração descentralizada. Cabe lembrar que Gomes (2002) somente trata de regeneração com concentração de saída fixa, sendo a metodologia aqui utilizada mais flexível.

O presente trabalho mostrou que através de uma metodologia simples é possível identificar oportunidades de modificações em processos existentes com objetivo de diminuir custos envolvendo o consumo de água.

Referências Bibliográficas

Ana, Agência Nacional de Águas, www.ana.gov.br. Acesso em: setembro, 2005.

Bagajewicz M.; “A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants”; Computers & Chemical Engineering; 24, p. 2093-2113; 2000.

Castro, P.; Matos, H.; Fernandes, M.C.; Nunes, C.D.; “Improvements for mass-exchange networks design”; Chemical Engineering Science; 54, p.1649-1665; 1999.

CEDAE, Companhia Estadual de Águas e Esgoto, www.cedae.rj.gov.br. Acesso em: setembro 2005.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 20, 1986.

Delgado, B. E. P. C.; Minimização de efluentes aquosos em plantas industriais – extensão do algoritmo diagrama de fontes de água para regeneração diferenciada; Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos; Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, UFRJ; 2003.

Doerr, W.W.; Zinkus, G.A.; Byers, W.D.; “Identify appropriate water reclamation technologies”; Chemical Engineering Progress; p. 19-31; 1998.

Faleiros, G.; Água : a problemática mundial; Jornal Valor Econômico; 2003. Disponível em: www.sp.br.emb-japan.go.jp/portugues/img/texto_faleiros.pdf. Acesso em: setembro, 2005.

Giordano, G.; Tratamento e controle de efluentes industriais. Disponível em: www.ufmt.br/esa/Modulo_II_Efluentes_Industriais/Apost_EI_2004_1ABES_Mato_Grosso_UFMT2.pdf. Acesso em: setembro, 2005

Gomes, J. F. S.; Procedimento para minimização de efluentes aquosos; Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos; Escola de Química, Departamento de Engenharia Química, UFRJ; 2002.

Moura, C.F.; “Desenvolvimento de rotina para a seleção e projeto de unidades de redes de equipamentos que utilizam água”; In: Jornada de Iniciação Científica da UFRJ – CT, 2002, Rio de Janeiro. Resumos Jornada Iniciação Científica. Rio de Janeiro: UFRJ, 2002.

Petrobrás, www.petrobras.com.br . Acesso em: setembro, 2005.

Petters M.S.; Timmerhaus K.D.; Plant design and economics for chemical engineers; McGraw-Hill, Inc.; 4.^a ed., p. 150-215; 1991.

Pontes, L.; O combustível automotivo no Brasil, qualidade e preço. Por que tanta confusão?; 2002. Disponível em: www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml. Acesso em: setembro, 2005.

Revista Petro & Química; ed. 259; abril, 2004; Disponível em: www.petroequimica.com.br/edicoes/ed_259/259.html. Acesso em: setembro, 2005.

Salveski, M.J.; Bagajewicz, M.J.; “On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants”; Chemical Engineering Science; vol. 55, p.5035-5048; 2000.

Sautchúk, C.A.; Landi, F.D.N.; Mierzwa, J.C.; Vivacqua, M.C.R.; Silva, M.C.C.; Landi, P.D.N.; Schmidt, W.; Manual de Conservação e Reuso de Água para a Indústria. Disponível em: www.ana.gov.br/Destaque/docs/d179-reuso.pdf. Acesso em: setembro, 2005.

Smith, R.; “State of the art in process integration”; Applied Thermal Engineering, vol. 20, p. 1337-1345, 2000.

Solís, E.T.; Água, cada gota conta; Guia de Trabalho sobre a Água; 2000. Disponível em: www.cepis.ops-oms.org/eswww/dias/diainter/anos/2000/indexpor.html. Acesso em: setembro, 2005.

Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse; Metcalf & Eddy Inc.; McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, 3.^a ed., p. 1143-1189; 1991.

Viegas, R.M.; A experiência de grandes setores usuários de água – o setor industrial; Conselho de Recursos Hídricos, Sistema FIRJAN; 2004. Disponível em: www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/hidrico_7.pdf. Acesso em: setembro, 2005.

Wang, Y.P.; Smith, R.; “Wastewater minimization”; Chemical Engineering Science; vol. 49, p. 981-1006; 1994a.

Wang, Y.P.; Smith, R.; “Wastewater minimization”; Chemical Engineering Science; vol. 49, p. 3533; 1994a.

Wang, Y.P.; Smith, R.; “Design of distributed effluent treatment systems”; Chemical Engineering Science; vol. 49, n^o 18, p. 3127-3145; 1994b.

Wang, Y.P.; Smith, R.; “Wastewater minimization with flowrate constraints”; Trans IchemE; vol. 73, Part A; 1995.

