



PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
de Petróleo e Gás Natural



SÍNTESE DE REDE DE ÁGUA EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Guilherme da Silva Coutinho

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Dra. Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

Julho de 2013

**SÍNTESE DE REDE DE ÁGUA
EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO**

Guilherme da Silva Coutinho

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural - Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

Aprovado por:

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Rogério Mesquita de Carvalho, M.Sc.

Eng. Flavio da Silva Francisco

Orientador por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Dra. Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2013

COUTINHO, GUILHERME DA SILVA.

Síntese de diagrama de fluxo de água em uma refinaria petroquímica no Brasil / Guilherme da Silva Coutinho. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

(Monografia) –Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

1. Minimização do consumo de água. 2. Minimização de Efluente. 3. Reuso de Água. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado. I - Síntese de rede de água em uma refinaria de petróleo.

**Dedico este projeto final de conclusão de curso à
Alnir e Valnice Coutinho, meus pais,
que tanto me incentivaram e apoiaram
durante toda a vida e, em especial, neste curso de graduação.**

**Never mind what others do;
do better than yourself,
beat your own record from day to day,
and you are a success.**

(William J.H. Boetcker)

AGRADECIMENTOS

À DEUS

- por sempre me ajudar em todos os momentos difíceis, e pela minha saúde, fé, além da determinação que tive para vencer esta barreira na minha vida;

À AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP)

- pela bolsa de estudos e oportunidade de participar do programa PRH 13 (EQ-ANP);

À ESCOLA DE QUÍMICA DA U.F.R.J.

- pelo aprendizado e oportunidade de convívio com professores de altíssima qualidade, a qual permitiu a minha formação acadêmica;

AO PROFESSOR FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA

- pelo apoio, atenção e orientação dada para a elaboração deste projeto;

À DOUTORA BERNADETE ELIZARDO PEREIRA DA COSTA DELGADO

-por toda ajuda, aprendizado, orientação e paciência ao longo deste projeto final de graduação;

AOS PROFESSORES ALEXANDRE DE CASTRO LEIRAS, FERNANDO GOMES DE SOUSA JUNIOR, HELOÍSA LAJAS SANCHES, LUIZ FERNANDO LOPES R. SILVA, MARIA JOSÉ DE O. C. GUIMARÃES e NADIA MARIA COMERLATO

- por toda ajuda, incentivo, aprendizado e, acima de tudo, pela amizade e convívio durante a vida acadêmica;

AOS MEUS AMIGOS

– por toda paciência e apoio durante a graduação;

AOS MEUS FAMILIARES

- em especial aos meus pais que sempre me deram apoio, acreditaram e investiram no meu potencial;

- ao meu irmão e minha cunhada por vibrarem por todas as conquistas;

- a minha madrinha por todos os conselhos, conversas e, principalmente, apoio durante toda a minha vida.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural -Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

SÍNTESE DE REDE DE ÁGUA EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO

Guilherme da Silva Coutinho

Julho, 2013

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Dra. Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D.Sc.

A intensa utilização da água, vem tornando a disponibilidade deste recurso mais onerosa e limitada. Em refinarias de petróleo a água é utilizada em diversos processos em grande quantidade. Assim, a tendência de desenvolver novas metodologias para minimizar e otimizar o uso industrial de águas, bem como a geração reduzida de seus efluentes, deve ser considerada. No presente trabalho foi realizada a síntese do sistema de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo utilizando o procedimento algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA) e tendo por objetivo o menor consumo de água e geração de efluentes. Foram aplicados critérios para a seleção e determinação da sequência das técnicas de tratamento de efluentes para reuso no processo industrial e para descarte em concordância com as normas ambientais locais atualmente vigentes. O procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água (DFA) foi empregado como base para a proposição de cenários de máximo reuso de água com a regeneração dos contaminantes presentes nos efluentes. A menor concentração de entrada de (CEM) do contaminante referência nas operações do processo foi adotada como critério para cálculo da eficiência das técnicas de tratamento visando reuso ou reciclo de efluentes. O algoritmo proposto foi comparado com resultados da literatura.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Químico Industrial with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Wastewater Treatment and Environment.

SYNTHESIS OF WATER WATER NETWORK IN A REFINERY

Guilherme da Silva Coutinho

July, 2013

Advisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Dra. Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D.Sc.

The intensive use of water is making the availability of this resource more expensive and limited. In oil refineries, water is used in large amounts on several processes. Thus, the tendency of developing new methodologies to minimize and optimize the industrial use of water, as well as reduced generation of its effluent, must be considered. In the present work was performed the synthesis of effluent treatment system a petroleum refinery using the algorithm procedure of Water Sources Diagram (WSD) and aiming lower water consumption and wastewater generation. Criteria were applied for the selection and determination of the sequence of treatment techniques for wastewater reuse in the industrial process and for discharging in accordance with local environmental regulations currently in force. The algorithmic procedure Water Sources Diagram (WSD) was used as the basis for proposing scenarios of maximum reuse of water with regeneration of contaminants in effluents. The minimum inlet concentration (MIC) of reference contaminant in the process operations has been adopted as a criterion for calculating the efficiency of treatment techniques in order to reuse or recycle wastewaters. The proposed algorithm was compared with results from the literature.

SUMÁRIO

1. Introdução	01
1.1. A Utilização da Água na Indústria	03
1.2. Reuso de Água na Indústria	04
1.3 Organização e Apresentação dos Próximos Capítulos	06
2. Revisão Bibliográfica	08
2.1. Minimização do Consumo de Água	09
2.2. Legislação Brasileira e o Descarte de Efluentes	20
3. Indústria do Refino de Petróleo	24
3.1. Processos Típicos de uma Refinaria	24
3.2. Balanço hídricos de uma Planta de uma Refinaria de Petróleo	32
3.3. Principais Poluentes Presentes nos Efluentes Líquidos de Refinarias de Petróleo	34
3.4. Tratamento para Remoção de Contaminantes	39
3.4.1. Técnicas para Tratamento de Efluente	39
3.5. Levantamento de Custos e Perspectivas de Aplicação no Brasil	46
4. Metodologia do Diagrama de Fontes de Água na Síntese de Redes de Transferência de Massa	50
4.1. Opções de Máximo Reuso	52
4.2. Deslocamento das Concentrações	55
4.3. Construção do Diagrama de Fluxo de Água para Máximo Reuso e Determinação da Concentração Pinch	57
4.4. A Geração Simultânea de Fluxogramas a partir do DFA	62
4.5. DFA com Regeneração Diferenciada – Regenerador para Concentração de Entrada Mínima (CEM) com Mínima Vazão de Água Limpa	64
4.5.1. DFA com Regeneração e Reuso	65
4.5.2. DFA com Regeneração e Reciclo	70
4.5.3. Determinação da Eficiência de Remoção de um Contaminante e Técnicas de Tratamento	73
4.6. Custos das Propostas de Regeneração e Reuso em Relação a Regeneração e Reciclo	77

5. Resultados e Discussões	79
5.1. Definição do Estudo de Caso	79
5.2. Máximo Reuso	85
5.3. Regeneração Diferenciada dos Contaminantes	88
5.3.1. Regeneração e Reuso	88
5.3.2. Regeneração e Reciclo	93
5.3.3. Cálculo das Metas das Eficiências	96
5.4. Custos das Propostas de Otimização de Rede de transferência de Massa	97
6. Considerações Finais e Conclusões	102
Referencias Bibliográficas	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Minimização da geração de efluentes via (a) reuso; (b) regeneração com reuso; (c) regeneração com reciclo.	06
Figura 3.1 - Fluxograma das principais unidades em uma refinaria.	31
Figura 3.2 - Faixa de diâmetros de poro e as espécies removidas pelas membranas de micro, ultra e nanofiltração e pelo processo de osmose inversa.	41
Figura 4.1 – Representação inicial do diagrama de fontes de água.	58
Figura 4.2 – Representação das operações no diagrama de fontes de água.	58
Figura 4.3 – Representação das operações no diagrama de fontes de água.	59
Figura 4.4 – Estrutura do DFA, elaborado com base no contaminante A como referência.	62
Figura 4.5 – Rede de transferência de massa para o máximo reuso – referência: contaminante A e operação 1.	63
Figura 4.6 - Estrutura do DFA com regeneração e reuso, elaborado com base no contaminante A como referência.	68
Figura 4.7 - Estrutura do DFA com regeneração e reuso sendo apenas parte da vazão da operação 1 regenerada, elaborado com base no contaminante A como referência.	68
Figura 4.8 – Rede de transferência de massa para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 1).	69
Figura 4.9 – Rede de transferência de massa para regeneração e reuso parcial – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 2).	69

Figura 4.10 - Rede de transferência de massa ajustada para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 1).	70
Figura 4.11 - Estrutura do DFA com regeneração e reciclo, elaborado com base no contaminante A como referência.	72
Figura 4.12 – Rede de transferência de massa para regeneração e reciclo – referência: contaminante A e operação 1.	72
Figura 4.13 - Rede de transferência de massa ajustada para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1.	73
Figura 5.1 – Fluxograma geral dos processos de uma refinaria.	82
Figura 5.2 – DFA para o caso de máximo reuso (componente referência A).	86
Figura 5.3 - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de máximo reuso.	87
Figura 5.4 – DFA para o caso de regeneração e reuso (componente referência A)	89
Figura 5.5a - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reuso.	90
Figura 5.5b - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reuso com ajuste.	92
Figura 5.6 – DFA para o caso de regeneração e reuso (componente referência A).	94
Figura 5.7 - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reciclo.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resumo de trabalhos abordando técnicas de programação matemática.	11
Tabela 3.1 – Principais unidades de refinarias de petróleo usuárias de água.	36
Tabela 3.2 – Os processos oxidativos avançados.	45
Tabela 3.3 - Unidades de biorreator a membrana em implantação.	46
Tabela 3.4 - Resumo dos custos das tecnologias de membranas, biorreatores a membrana, osmose inversa e eletrodialise reversa.	48
Tabela 4.1 – Dados do problema apresentado por Wang e Smith.	51
Tabela 4.2 – Relações de transferência.	53
Tabela 4.3 - Concentrações para os contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (contaminante A é o contaminante de referencia).	54
Tabela 4.4 – Validação das concentrações de A, B e C nas operações 1, 2 e 3 ajustados pelo deslocamento (contaminante A é o contaminante de referencia).	56
Tabela 4.5 – Validação das concentrações de A, B e C nas operações 1, 2 e 3 ajustados pelo deslocamento (contaminante A é o contaminante de referencia).	56
Tabela 4.6 – Meta da eficiência das remoções para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo.	74
Tabela 4.7 – Técnicas de tratamento e suas eficiências.	76
Tabela 4.8 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes A, B e C.	77
Tabela 4.9 – Custo da regeneração de contaminantes.	78

Tabela 5.1 – Fontes de água da refinaria.	80
Tabela 5.2 – Dados do processo de operações consumidoras de água em refinarias	80
Tabela 5.3 – Dados do processo de operações consumidoras de água em refinarias com o ajuste das vazões de entrada.	83
Tabela 5.4 – Valores ajustados para o contaminante de referência através do programa MINEA para a aplicação do DFA (componente referência A)	84
Tabela 5.5 – Meta da eficiência das remoções para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo.	96
Tabela 5.6 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes A, B e C.	97
Tabela 5.7 – Correlações de custos (MIRRE, 2007).	98
Tabela 5.8 – Custo operacional da captação e regeneração de contaminantes.	100
Tabela 5.9 – Comparação entre os cenários.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Água fresca
A _F B	Resina aniônica fortemente básica
A _f B	Resina aniônica fracamente básica
AP	Água purificada
CEB	Conselho Diretor Executivo
CEM	Concentração de Entrada Mínima
C _{ENTj}	Concentração máxima do contaminante j admitida na entrada da operação
C _{ER}	Concentração do efluente reusado,
C _F A	Resina catiônica fortemente ácida
C _f A	Resina catiônica fracamente ácida
C _{fk,max}	Concentrações máxima de saída
C _{ik,max}	Concentrações máxima de entrada
C _{in}	Concentração de entrada
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
C _{out}	Concentração de saída
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DFA	Diagrama de Fontes de Água
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDR	Eletrodialise reversa
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
f ^e _{p,k,i}	Fonte externa de água
f ⁱ _{p,k,i}	Fonte interna de água
f _k	Vazão
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCC	Hidrocraqueamento catalítico
HDT	Hidrotratamento
IP	Programação inteira

LP	Programação linear
MBR	Membrane Bioreactors (Bioreatores a Membrana)
MF	Microfiltração
MILP	Programação linear inteira mista
MINEA	Minimização de Efluentes Aquosos
MINLP	Programação não-linear inteira mista
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira
NF	Nanofiltração
NLP	Programação não-linear
ONU	Organização das Nações Unidas
OI	Osmose inversa
RR	Meta de eficiência do regenerador
RTM	Redes de Transferência de Massa
SMBR	Submerged Membrane Bioreactor (Biorreator a membrana submersa)
SST	Sólidos suspensos totais
TQ	Dreno de óleo cru
UF	Ultrafiltração
WSD	Water Sources Diagram
ΔC	Diferença de concentração entre a entrada e a saída nas operações
Δm_k	Carga mássica (g/h)

CAPÍTULO 1

1. Introdução

Não é de maneira aleatória que o planeta Terra apresenta, em sua constituição, água em abundância. Tal recurso natural se apresenta extremamente útil para a manutenção da vida neste planeta, além de apresentar expressiva importância nas atividades humanas nos âmbitos econômico, social e cultural.

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), foi declarado através de seu Programa Mundial de Avaliação da Água das Nações Unidas que, em torno de um bilhão de pessoas ainda carece de acesso ao abastecimento de água suficiente para a manutenção de suas vidas. Esse problema vem se intensificando mediante a crescente demanda global de recursos hídricos para necessidades agrícolas, comerciais e de saneamento básico. Assim, mediante a essa intensa utilização de água, o meio ambiente tem sido constantemente poluído pelos efluentes dessa utilização desregrada (UNESCO, 2012).

Nesse sentido, a ONU vem desenvolvendo programas voltados à conscientização quanto ao uso deste recurso vital, a saber: a Conferência das Nações Unidas para a Água (1977), a Década Internacional de Abastecimento de Água Potável e Saneamento (1981-1990), a Conferência Internacional sobre Água e Meio Ambiente (1992) e a Cúpula da Terra (1992) (ONU, 2013).

Ainda, no intuito de motivar o público quanto a importância do desenvolvimento inteligente dos recursos de água, a Assembleia Geral da ONU declarou o ano de 2003, como o Ano Internacional da Água Potável. Neste mesmo ano, o Conselho Diretor Executivo (CEB), órgão de coordenação do sistema inteiro das Nações Unidas, criou a “ONU Água” visando a coordenação das ações do Sistema das Nações Unidas para alcançar as metas relacionadas à água da Declaração do Milênio da Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável de 2002. Além disso, a Assembleia Geral proclamou a Década

Internacional de Ação, “Água para a Vida” (2005 – 2015), tendo início em 22 de março de 2005, data na qual é comemorada anualmente o Dia Mundial da Água (ONU, 2013).

Face ao supracitado, mecanismos visando a racionalização do uso da água estão sendo discutidos atualmente, podendo, assim, consolidar práticas para a valorização dos recursos hídricos. No Brasil, principalmente através de imposições legislativas, muito se tem evoluído neste tema. Contudo, políticas de gerenciamento efetivas ainda estão sendo aplicadas.

No que tange o sistema legislativo no Brasil, a Lei Federal nº 9.433/1997, tornou a água um “bem de domínio público, recurso natural limitado, dotado de valor econômico”, instituindo, assim, a Política Nacional de Recursos Hídricos e criando o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos visando, dessa forma, assegurar a disponibilidade de água necessária, em padrões de qualidade adequados aos diferentes usos; a utilização racional e integrada dos recursos hídricos objetivando o desenvolvimento sustentável; bem como a prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

Além disso, em maio de 2011, a antiga Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 357/2005 foi alterada parcialmente e complementada pela vigência da Resolução CONAMA nº 430/2011, dispondo sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Nesta resolução foram complementadas algumas definições: capacidade de suporte do corpo receptor, concentração de efeito não observado, concentração do efluente no corpo receptor, fator de toxicidade, lançamento direto e indireto, entre outras. Além disso, tal resolução regula atuações do órgão ambiental competente como a autorização do lançamento de efluentes em desacordo com as condições e padrões estabelecidos. No que tange as condições e padrões de lançamento de efluentes, a Resolução CONAMA no 430 estabelece padrões de lançamentos de efluentes, os quais não estavam presentes na outra resolução como: benzeno, estireno, etilbenzeno, tolueno e xileno

O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Desta forma, face a necessidade racional e integrada quando da utilização dos recursos hídricos, além de regulada pelas disposições legislativas e normativas citadas, a preservação da água vinda de fontes naturais, tanto o despejo de efluentes em rios, quanto a reutilização desse recurso são estimuladas por alternativas como a implementação de políticas de reuso da água para fins menos nobres.

Ainda, no que se trata de reuso de água, a Resolução CONAMA nº 54/2005 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, quanto ao uso planejado de água de reuso, conduzido ao local de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos. O reuso direto não potável de água pode ser para as seguintes finalidades: urbanas; agrícolas e florestais; ambientais; industriais; e aquicultura.

1.1. A Utilização da Água na Indústria

Em linhas gerais, na indústria, a utilização de água é de extrema importância, seja como matéria-prima ou como composto auxiliar, a saber: fluido de transporte, fluido empregado nas trocas térmicas ou nos processos de limpeza de equipamentos, necessidades humanas, entre outros. Com isso, toda a utilização do recurso, ora sob questão, gera resíduos, sendo estes muitas vezes responsáveis por danos causados ao meio ambiente.

A fim de minimizar o dano mencionado, no âmbito do tratamento de efluentes, atualmente o tratamento utilizado pelas indústrias encontra-se em processo de obsolescência. Tal procedimento consiste na coleta de todas as correntes geradas nas diferentes etapas do processo industrial, podendo assim encaminhá-las para um local na indústria denominado Estação de Tratamento

de Efluente (ETE). A partir desta etapa, são utilizadas técnicas para o tratamento das referidas correntes objetivando suas adequações aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação ora vigente.

Dessa forma, os padrões de qualidade da água dependem de como esta será aplicada, podendo ser mais rigorosos, como no caso de indústrias alimentícias e farmacêuticas, ou menos rigorosos, como no caso de sistemas de refrigeração (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

Este procedimento é utilizado desde o início do desenvolvimento industrial, no qual os processos eram bastante reduzidos quando comparados as atuais instalações industriais e os padrões de controle ambientais eram menos severos.

Assim, formas para minimização do consumo hídrico nas indústrias, face à grande importância, ao alto consumo da água nestas atividades humanas, bem como a presente legislação cada vez mais restritiva, vêm sendo analisadas. Para tanto, o conceito de reuso de água vem sendo abordado neste sentido, visando um consumo consciente deste recurso e a redução quando do lançamento do efluente gerado em corpos hídricos.

1.2. Reuso de Água na Indústria

O reuso envolve consequências importantes como a minimização da vazão de consumo de água e dessa forma a minimização da geração de efluentes. Diversas ferramentas são empregadas para atingir tal fim. Como metodologias principais podem ser citados: os procedimentos algorítmicos e a programação matemática.

Devido sua menor complexidade e resultados satisfatórios, os quais apresentam algumas restrições, os procedimentos algorítmicos são muito utilizados. Dentre eles, destaca-se o método Diagrama de Fontes de Água (DFA), um procedimento heurístico-algorítmico, que pode ser aplicado em problemas envolvendo regeneração de contaminantes, bem como a síntese de

sistemas de tratamento de efluentes em processos com a presença de múltiplos contaminantes (MIRRE, 2007).

Os diferentes aspectos relacionados à minimização de efluentes industriais podem ser simplificados em três grupos:

- Reuso: o efluente, após ser utilizado em uma operação, é reaproveitado sem qualquer tratamento prévio, a corrente da operação anterior é diretamente redirecionada a operação receptora. Assim, respeitando-se o nível de contaminantes da unidade receptora, ocorre uma redução no consumo de água primária (**Figura 1.1a**).

- Regeneração com reuso: diferentemente da operação anterior, o efluente antes de ser redirecionado para a unidade receptora, passa por uma etapa de regeneração para que haja a remoção parcial de contaminantes. Dessa forma, além da redução no consumo de água primária e, conseqüentemente, a geração de efluentes, além de minimizar a carga de contaminantes, reduzida pelo processo de regeneração (**Figura 1.1b**).

- Regeneração com reciclo: nessa operação, antes do descarte do efluente, este sofre remoção parcial de contaminantes para ser reaproveitado no mesmo processo ou operação que o gerou. Da mesma forma que o anterior, ocorre redução no consumo de água primária, geração do efluente e carga de contaminantes (**Figura 1.1c**).

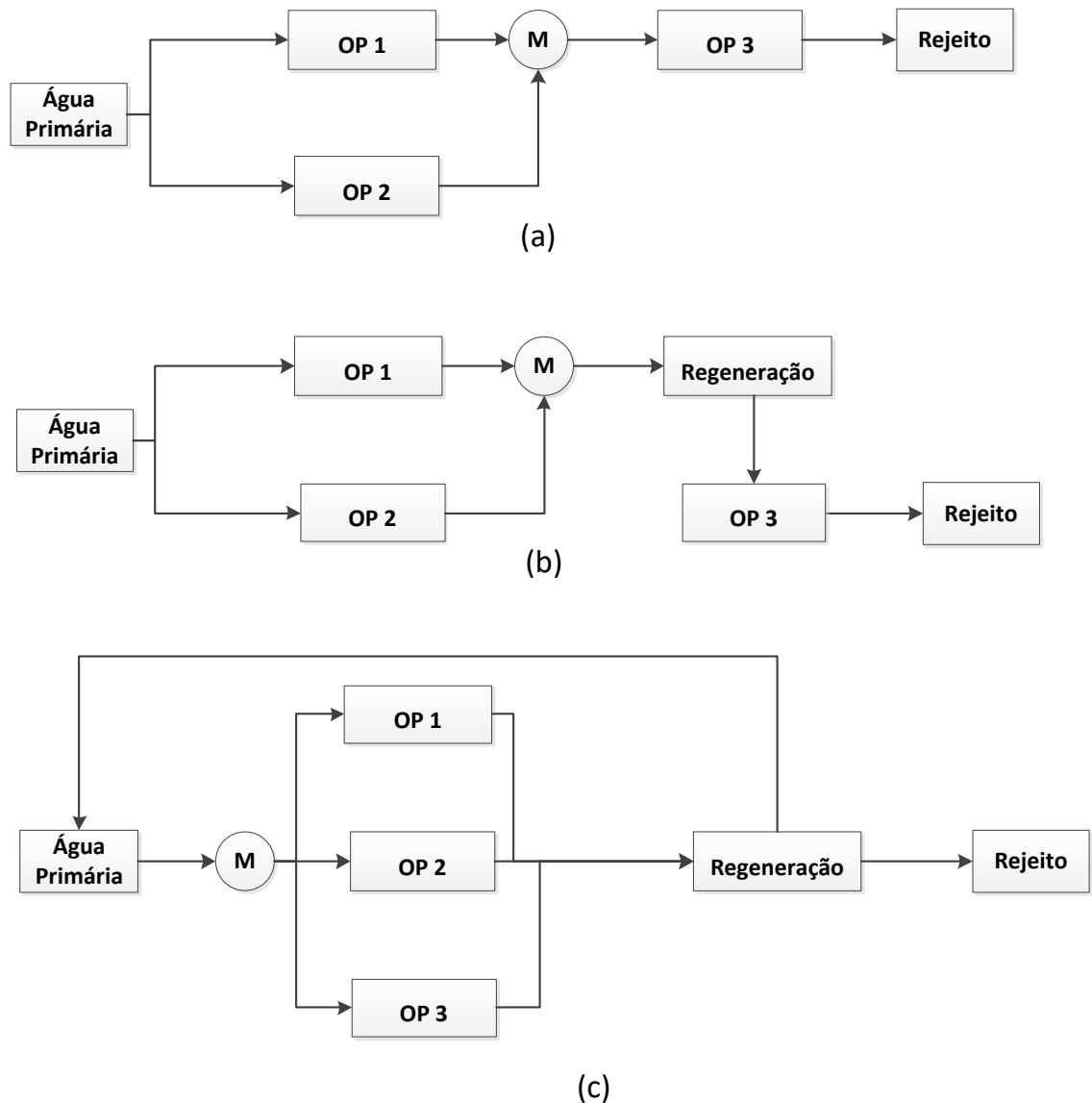


Figura 1.1 - Minimização da geração de efluentes via (a) reuso; (b) regeneração com reuso; (c) regeneração com reciclo.

1.3 Organização e Apresentação dos Próximos Capítulos

No presente trabalho, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde estão descritas algumas metodologias para o gerenciamento de recursos hídricos, onde são incluídos métodos algorítmicos heurísticos evolutivos e técnicas baseadas em programação matemática. No capítulo 3 são descritos os processos típicos e o balanço hídrico de uma refinaria de petróleo, ainda são apresentados os principais poluentes presentes nas correntes de efluentes,

bem como algumas técnicas para remoção destes contaminantes. Em seu capítulo 4, o presente trabalho apresenta o procedimento utilizado para a síntese de redes de transferência de massa. No capítulo 5 são apresentados resultados e conclusões, bem como uma breve análise econômica dos cenários propostos. Por fim, no capítulo 6 são realizadas as considerações finais e as conclusões. A seguir são apresentadas as referências bibliográficas

CAPÍTULO 2

2. Revisão Bibliográfica

Na indústria química, a água pode ser utilizada tanto como matéria-prima, incorporada ao produto final, quanto para outros fins, a saber: consumo humano em ambientes sanitários e em fins potáveis na fábrica, solvente, lavagem de equipamentos, lubrificação de máquinas, agente de transferência térmica como em torres de resfriamento caldeiras, bem como em transporte pneumático.

Devido a essa intensa utilização, seu consumo implica na grande geração de efluentes uma vez que não é realizado um controle quanto ao consumo deste recurso, comprometendo a qualidade do mesmo a jusante do processo, viabilizando ou não seu reaproveitamento.

Dessa forma, agregado ao consumo, o potencial poluidor de um efluente industrial pode ser definido como o risco que um estabelecimento tem de causar dano ao ambiente sem a realização de qualquer controle ambiental. Assim, a capacidade da atividade industrial na geração de efluentes que venham a se tornar agentes provocadores, direta e indiretamente, de poluição pode classificar o potencial poluidor de uma dada indústria (MORENO, 2005).

Para tais operações, a Engenharia de Processos, uma área da Engenharia Química, abre mão de ferramentas que possam auxiliar na síntese de projetos e melhor aproveitamento de todas as redes de transferências em um processo. A Integração de Processos visa, dentre outros fins, a minimização do consumo de água à luz da síntese e análise de processos.

A Integração de Processos, no contexto apresentado acima, apresenta soluções divididas em três categorias: programação matemática, métodos algorítmicos heurísticos evolutivos e métodos híbridos. O uso da metodologia com base no Método do Diagrama de Fontes, bastante utilizada para tais abordagens, apresenta-se como um método heurístico-algorítmico (GOMES et al., 2012). Essa metodologia é baseada na Tecnologia *Pinch* (Tecnologia do

Ponto de Estrangulamento) onde apresenta uma técnica de análise sistemática de dados de processos baseados em fundamentos termodinâmicos e de transporte.

De certo que o presente trabalho disserta sobre a redução do consumo de água, o qual envolve conceitos de redes de transferências de massa. O presente capítulo apresenta trabalhos da literatura que revelam observações realizadas a respeito de metodologias para minimização de efluentes. Contudo, devido ao foco do trabalho tratar da utilização de um procedimento algorítmico, a presente revisão bibliográfica trata de forma principal assuntos referentes a este tema.

2.1. Minimização do Consumo de Água

Com o objetivo de reduzir a poluição através da redução do descarte de efluentes aquosos e, conseqüentemente, a minimização do consumo de água, a Integração de Processos apresenta papel fundamental quando do suporte para o desenvolvimento de metodologias visando este fim. Tal procedimento consiste na síntese de rede de equipamentos onde ocorre transferência de massa, neste caso as correntes líquidas dos diferentes processos, para minimização deste recurso.

Como mencionado anteriormente, neste campo da Engenharia, a literatura revela que as metodologias se dividem em três categorias principais: programação matemática, métodos algorítmicos heurísticos evolutivos e métodos híbridos.

A classe dos métodos matemáticos caracteriza-se por sistemas de equações algébricas, diferenciais e integrais, os quais, em geral, não apresentam soluções. Esses modelos matemáticos destacam-se pelo equacionamento da otimização numérica de processos ou equipamentos. Essas ferramentas baseiam-se no uso de uma função objetivo no desenvolvimento de algoritmos de otimização, buscando a minimização da vazão de efluentes ou do custo do processo através de equações de balanço material e energético, considerando as restrições específicas do processo e/ou

termodinâmicas, e satisfazendo as condições de igualdade e/ou desigualdades estabelecidas por este parâmetro (MIRRE, 2007).

Os modelos matemáticos supracitados podem ser divididos em: programação linear (LP), programação não-linear (NLP), programação inteira (IP), programação linear inteira mista (MILP), programação não-linear inteira mista (MINLP); de acordo com os modelos e o tipo de variáveis envolvidas. Na área da minimização da vazão de efluentes aquosos, estes algorítmicos apresentam-se de forma expressiva acerca de problemas envolvendo redes de transferência de massa, bem como redes de equipamentos que utilizam água.

Como um marco na abordagem do problema de gerenciamento hídrico, Takama *et al.* (1980) apresenta um trabalho envolvendo a minimização da vazão de efluentes em uma refinaria, com múltiplos contaminantes, como ferramenta principal utilizou a programação matemática para resolver um conjunto de restrições lineares envolvendo o tratamento distribuído de efluentes e considerando a possibilidade de reuso e regeneração. Dessa forma, mostrou como a alocação de água e efluentes entre os processos e sua distribuição para unidades de tratamento deveria ser conduzida dentro de uma rede de equipamentos de transferência de massa. Mais tarde, outros trabalhos envolvendo programação matemática foram elaborados.

El-Halwagi e Manousiouthakis (1989) introduziram o conceito de Redes de Transferência de Massa (RTM) na remoção de poluentes de um conjunto de correntes ricas e transferência destes para um conjunto de correntes pobres, utilizando princípios da Tecnologia *Pinch*. Os mesmos autores, em 1990, apresentaram o referido conceito com a implementação de um problema de programação linear para determinar o consumo mínimo de água e programação linear inteira mista para a otimização do número de equipamentos que geram a rede. Ainda em 1989, apresentaram uma programação não linear inteira mista para a minimização do custo de utilidades da rede de transferência de massa com a finalidade de obter um aumento na capacidade de transferência de massa da rede, viabilizando custo mínimo de utilidades e/ou maior recuperação das correntes ricas sem custo adicional.

Após estes trabalhos, outros autores utilizaram a programação matemática na solução de diversos modelos ligados à minimização de efluentes líquidos, além de aplicações e extensões do problema original de síntese de equipamentos de transferência de massa. A **Tabela 2.1** apresenta um breve resumo dos temas abordados em alguns trabalhos.

Tabela 2.1 – Resumo de trabalhos abordando técnicas de programação matemática

AUTORES	APLICAÇÃO
GUPTA e MANOUSIOUTHAKIS (1994)	Proposição da utilização de “State Space Approach” aplicado a problema de síntese de RTM com múltiplos contaminantes
PAPALEXANDRI, PISTIKOPOULOS e FLOUDAS (1994)	Otimização simultânea do custo de utilidades e o investimento aplicado a problema de síntese de RTM com múltiplos contaminantes e regeneração
LEE e PARK (1996)	Desenvolvimento de método de síntese de RTM baseado na “Teoria de Grafos” com a simplificação do problema de otimização
ALVA-ARGAÉZ (1998),	Combinação da técnica de programação matemática com os conceitos de tecnologia <i>Pinch</i> e aplicação a uma refinaria de petróleo objetivando o custo mínimo total anual quando da configuração da rede.
GALAN e GROSSMANN (1998)	Desenvolvimento de um procedimento heurístico para a obtenção de um limite superior para o ótimo global aplicado a um problema de síntese de redes de tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes.
GERRARD e FRAGA (1998)	Resolução de um problema de síntese de RTM com um único componente através de programação não

linear utilizando “Algorítmicos Genéticos”.

WILSON e MANOUSIOUTHAKIS (1998)	Resolução de um problema de custo mínimo de utilidades com múltiplos contaminantes através de programação não linear e não convexa.
BENKO <i>et al.</i> (1999)	Comparação de todas as metodologias e proposição de novas metodologias para otimização de consumo de água.
HUANG, CHANG e LING (1999)	Obtenção de redes otimizadas de uso de água e de tratamento de efluentes visando a mínima quantidade de consumo de água limpa e/ou mínima capacidade de tratamento de efluente.
YANG, LOU e HUANG (1999)	Aplicação e extensão do problema de redes de equipamentos de transferência de massa na industrial de galvanoplastia.
BAGAJEWICZ, RIVAS e SAVELSKI (2000)	Desenvolvimento de novas metodologias em otimização de problemas de distribuição de água para a determinação de do componente chave para a síntese de redes com múltiplos componentes, além da proposição do algorítmico conhecido como “ <i>Watersave</i> ” para a determinação da rede com soluções ótimas e sub-ótimas.
FREITAS, COSTA e BOAVENTURA (2000)	Desenvolvimento de um procedimento para propor formas alternativas na seleção da sequência de etapas em tratamentos primários e secundários aplicados a vários tipos de indústrias.
PUIGJANER, ESPUÑA e AMNATÓ (2000)	Desenvolvimento de uma interface gráfica possibilitando a aplicação da metodologia para a redução do consumo de água em processos batelada e semi-contínuos, além de otimização de

	custos no reuso de efluentes aquosos.
XUE <i>et al.</i> (2000)	Desenvolvimento de algorítmico para resolução de problemas de minimização de efluentes.
JÖDICKE, FISCHER e HUNGERBÜHLER (2001),	Apresentação de um novo modelo de programação linear inteira mista para otimização de uma rede de água com múltiplos contaminantes aplicado a uma indústria de corantes.
DUNN e WENZEL (2001),	Desenvolvimento de metodologia visando a otimização não-linear para a minimização da vazão de efluentes ou a maximização da quantidade reciclada de efluentes.
KOPPOL <i>et al.</i> (2003)	Avaliação da viabilidade de descarte zero de efluente e sua viabilidade econômica, ainda foram apresentados estudos de casos, dentre eles encontra-se um problema aplicado a uma refinaria.
MÓDENES, MENON e RAVAGNANI (2003)	Otimização da minimização da geração de efluentes através de reuso e regeneração utilizando análise <i>pinch</i> visando a maior redução no consumo de água.
PRAKOTPOL e SRINOPHAKUN (2004)	Utilização de algorítmicos genéticos aplicados na minimização de efluentes em sistemas de um e múltiplos contaminantes.
HERNÁNDEZ-SUÁREZ <i>et al.</i> (2004)	Desenvolvimento de metodologia baseada na decomposição de uma superestrutura e otimização paramétrica para síntese de redes de tratamento distribuído de efluentes.
GUNARATNAM <i>et al.</i> (2005)	Otimização da superestrutura através da remoção de conexões irrelevantes e antieconômicas na síntese de redes de tratamento distribuído de efluentes

SZITKAI <i>et al.</i> (2004)	Desenvolvimento de metodologia baseada na otimização de uma superestrutura na síntese de redes de transferência de massa.
KARUPPIAH e GROSSMANN (2006)	Desenvolvimento de um algorítmico aplicado na minimização simultânea do custo total com água limpa e tratamento de efluentes na síntese ótima de sistema integrado de água
MARIANO-ROMERO, ALCOCER-YAMANAKA e MORALES (2006)	Desenvolvimento de um modelo de otimização multiobjectivo considerando o reuso de água entre as operações e o tratamento de efluentes.
ZHENG <i>et al.</i> (2006)	Geração de redes ótimas a partir de uma superestrutura para síntese de redes de água com os menores consumos possíveis, com estruturas simples e fáceis de controlar.
RELVAS <i>et al.</i> (2007)	Desenvolvimento de um <i>software</i> para síntese de redes de transferência de massa que utiliza Diagrama de Fonte de Água para viabilizar o reuso, regeneração e reciclo de água. Aplicado somente a um contaminante.

Ainda, Alva-Argáez, Kokossis e Smith (2007) desenvolveram uma metodologia sistemática que envolve engenharia conceitual e tecnologia *Pinch*. Os métodos matemáticos de programação aplicados em refinarias de petróleo, ressaltando os *trade-offs*¹ entre os custos e economia de água primária, tratamento de águas residuais, os custos de tubulação e as restrições ambientais.

NG *et al.* (2007) apresentaram uma técnica de otimização matemática baseada na técnica de *Water Cascade Analysis* para direcionar vazões mínimas para redes de reuso e reciclo. Esta técnica consiste em um

¹ *trade-offs*: trocas compensatórias existentes entre os custos logísticos (FARIA e COSTA, 2007)

procedimento numérico, dividido em dois blocos para localizar a vazão de regeneração mínima que atinge a menor quantidade de água primária utilizada e efluentes gerados. O primeiro bloco consiste em um bloco de regeneração e o segundo em um bloco de fontes primárias. Devido a aplicação insatisfatória a alguns casos específicos, Ng *et al.* (2008) apresentam um novo trabalho no qual as limitações do processo foram observadas e uma extensão foi proposta para o conhecimento da solução correta de forma mais abrangente.

Gololo e Majozi (2011) apresentaram uma técnica para o projeto de um sistema de água de resfriamento para a minimização de águas residuais que incorporou o desempenho das torres de resfriamento envolvidas. A rede de trocadores de calor foi sintetizada utilizando otimização, a qual se baseou em uma superestrutura em que todas as oportunidades de reuso de água de resfriamento foram exploradas. O modelo matemático da torre de refrigeração foi utilizado para promover a otimização do desempenho térmico das torres de resfriamento.

Tudor e Lavric (2011) apresentaram a otimização com duas funções objetivo para uma rede de água e efluentes integrada, visando um consumo mínimo de água e a redução de custos operacionais, simultaneamente. Tal procedimento foi realizado visando a estrutura ótima com o objetivo da minimização dos custos totais e consumo de água primária. Nos diferentes cenários abordados pelos autores, foi observado a maximização do reuso de fontes internas do problema.

Khor, Chachuat e Shah (2012) propõem uma superestrutura com topologia fixa de uma rede de água que consistiu em três camadas, semelhantes a um problema de agrupamento: fontes para reuso/reciclo; regeneradores para a remoção de contaminantes e sumidouros para recolhimento de água para reuso/reciclo. A programação não-linear inteira mista foi formulada com base nesta superestrutura para determinar interconexões otimizadas em termos de vazões totais e concentrações de contaminantes para sintetizar a configuração da rede de água considerando as interconexões entre as tubulações. O problema foi dividido em: formulação do modelo de otimização onde foram abordados temas como representação da

superestrutura e modelos de regeneradores; estratégias de solução, estas foram baseadas em desigualdades válidas em restrições lógicas. A metodologia desenvolvida foi aplicada a uma refinaria de petróleo

Como relatado anteriormente, não apenas metodologias envolvendo programação matemática são discutidas na literatura, mas, também, métodos envolvendo procedimentos algorítmicos heurísticos evolutivos para o estabelecimento de propostas de reconfiguração de processo. Estes, em sua maioria, são baseados na Tecnologia do Ponto de Estrangulamento, também conhecida como Tecnologia *Pinch*.

Tal conceito surgiu na década de 1970 como metodologia baseada nos princípios da termodinâmica. Dessa forma, dentre seus principais objetivos encontram-se: a economia de custos para a indústria e otimização da utilização de recursos necessários para os processos (particularmente energia e água) (LINNHOFF e HINDMARSH, 1983).

Wang e Smith (1994) apresentaram um método para a maximização das forças motrizes e minimização do número de fontes de água de cada processo em sistemas com um e múltiplos contaminantes. Eles estenderam o procedimento da Tecnologia *Pinch* para a integração mássica baseando-se em conceitos da curva composta e transporte vertical. Na primeira etapa do método, os limites de dados do problema foram traçados para identificar o ponto *pinch* e, assim, determinar a quantidade mínima de água no processo, em três situações diferentes. Essa metodologia tem sido aplicada a sistemas com um e múltiplos contaminantes para a máxima reutilização da vazão de água regenerada. Para o caso de multicontaminantes em um procedimento, faz-se um deslocamento nos níveis de concentrações de entrada e de saída dos contaminantes, para fins de reuso entre as correntes. Foram apresentadas dois cenários para a redução do consumo de água: mudanças no processo de regeneração, reuso, regeneração com reuso e regeneração com reciclo.

Kuo e Smith (1997) descreveram a síntese do sistema de processamento distribuído de águas residuais. Dependendo da localização do *pinch*, pode se decidir por um tratamento total ou parcial ou o não tratamento

das correntes. O método determina a vazão de processamento e a distribuição de massa com destino para os diferentes tratamentos, mas não determina a vazão mínima quando múltiplos contaminantes são considerados.

Castro *et al* (1999) apresentaram um método para atingir o objetivo de consumo mínimo de água externa e regenerada em simultâneo com a síntese da rede de transferência de massa. Nesta abordagem o conceito de múltiplos *pinches* foi introduzido, em que o primeiro ponto vem da minimização de fontes externas, e o outro proveniente de fontes internas de água para se obter o mínimo custo de águas residuais para o processamento distribuído.

Hallale e Fraser (2000) desenvolveram uma metodologia para determinar o custo total anual de uma rede de transferência de massa em sistemas com um e múltiplos componentes. A especificação do objetivo dos custos de investimento para tanques de armazenamento é tratada nesta metodologia. A metodologia pode ser aplicada para resolver *trade-offs* entre custo de investimento e custos operacionais, na rede de transferência de massa, na fase preliminar de um projeto.

Savelski e Bagajewicz (2003) definiram as condições necessárias de otimalidade para os poluentes, além de considerarem a extrapolação para sistemas multicomponentes em refinarias e plantas de processos. Puderam verificar que ao chegar ao cenário ótimo, a água compreende, pelo menos, um componente cuja concentração máxima é atingida na saída. Aplicaram também estas condições no problema desenvolvido por Wang e Smith (1994) para multicomponentes.

Húngaro (2005) desenvolveu um procedimento para minimizar os efluentes enviados para o tratamento de efluentes. As restrições de tratamentos foram fornecidas pelas concentrações máximas e as vazões de fluxo necessárias a fim de atender a taxa de remoção especificada, as quais foram consideradas constantes. A seleção de tratamentos foi realizada de acordo com a taxa de remoção ou a maior diversidade de contaminantes removidos.

Mirre *et al.* (2006) aplicaram o procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água aos dados usados nos processos típicos de uma refinaria de petróleo. A metodologia foi empregada objetivando o máximo reuso de água, considerando a presença de vários contaminantes. Novas configurações foram encontradas para possibilitar o reuso de correntes de águas residuais, possibilitando a redução do consumo de água primária

Gomes *et al.* (2007) apresentaram um procedimento algorítmico heurístico, procedimento Diagrama de Fontes de Água (DFA) para sintetizar redes de troca de água em massa. Este procedimento consiste em uma extensão do procedimento apresentado por Castro *et al.* (1999) e Gómez, Salvetski e Bagajewicz. (2000). Foram testados diferentes cenários para um contaminante, a saber: máximo reuso, múltiplas fontes de água, perdas de vazão referentes ao processo, restrições de vazão, regeneração com reuso e regeneração com reciclo. Ainda, foi observado que, apesar da restrição de vazão, o consumo mínimo de água primária foi alcançado para o cenário de máximo reuso.

Santos (2007), para automatizar a aplicação do DFA, desenvolveu o software MINEA (Minimização de Efluentes Aquosos), desenvolvido no DEQ/EQ/UFRJ, em base Microsoft Excel®, que tem implementado o algoritmo DFA. Este podendo ser usado tanto para máximo reuso dos sistemas com um e multicontaminantes e a possibilidade de adotar restrições tais como: operações com perda de vazão e proibir certos reusos entre operações. A validação de *software* ocorreu usando dados da literatura e comparando os resultados obtidos. Neste trabalho também foi proposto um critério para a escolha dos contaminantes de referência.

Tan, Manan e Foo (2007) abordaram a consideração de capacidades ótimas e a concentração de saída dos processos de regeneração. Esta técnica consiste em duas abordagens: *retrofit* e projeto, baseada na tecnologia *Pinch*. São consideradas transferência de massa em unidades que utilizam água, um contaminante e um único tipo de regeneração. Ainda, a metodologia é aplicada a um estudo de caso relacionada a industrial de papel e celulose.

Marques (2008) aplicou o DFA em diversos estudos de caso, com um e com múltiplos contaminantes, visando à minimização do consumo de água industrial e do seu descarte nos segmentos de papel e celulose, alimentos (suco cítrico), têxtil e petroquímica. Para isso, foram utilizados dados de literatura e foram consideradas diversas situações: máximo reuso, regeneração com reuso, regeneração com reciclo e adoção de algumas restrições. Em todos os segmentos industriais citados, foram obtidos resultados significativos de redução de consumo de água, assim como avaliações econômicas atrativas, o que consolidou a aplicação do DFA em áreas industriais diferentes do refino de petróleo.

Kumaraprasad e Muthukumar (2009) aplicou o conceito de DFA ao acoplar um modelo de redes ou sistemas de distribuição de efluentes para simplificar a rede de tubulação e reduzir os custos. Um novo procedimento reunindo características de ambas as metodologias foi desenvolvido para integrar os processos de tratamento de efluentes, além de minimizar o consumo de água primária. Esta proposta demonstrou que o DFA é uma ferramenta importante para a redução do consumo de água primário quando comparado com outros estudos presentes na literatura.

Mohammadnejad, Bidhendi e Mehrdadi (2011) apresentou uma proposta para minimizar a utilização de água nas refinarias de petróleo. Neste trabalho foram considerados três contaminantes para analisar a viabilidade de reuso e reciclo com reuso, bem como a minimização de efluentes na rede de água. As análises foram realizadas de diferentes maneiras, incluindo abordagens com contaminantes duplos e triplos. Isto é, estes contaminantes foram analisados dois a dois e depois com os três contaminantes em conjunto, com base em sua taxa de transferência de massa.

Gomes *et al.* (2012), objetivando regeneração e o reuso de efluentes, aplicaram o procedimento heurístico algorítmico Diagrama de Fontes de Água (DFA) para a síntese de redes de transferência de massa em sistemas com múltiplos contaminantes. O procedimento, de caráter manual de cálculos, propiciou a minimização do uso de fontes externas de água limpa para o caso de máximo reuso e, também, gerou um fluxograma e um conjunto de dados

que possibilitaram a estimativa do custo do sistema com tratamento distribuído de efluentes.

Pombo (2011) avaliou a aplicação de técnicas de racionalização em refinarias de petróleo para diminuir o consumo de recursos primários. Neste trabalho foram apresentadas as principais técnicas para o tratamento de efluentes visando o reuso de água. Algumas dessas técnicas incluem a conservação, reciclo e reuso de água e técnica *Pinch*. Ainda, validou a aplicação da técnica *Pinch*, a qual reduz o consumo de água e os seus custos associados, em áreas com escassez de água, onde algumas novas refinarias brasileiras estão programados para construção.

2.2. Legislação Brasileira e o Descarte de Efluentes

O conhecimento sobre a legislação, regulamentos e normas relativos ao uso da água e descarte de efluentes é fundamental para se visualizar as possibilidades de reuso industrial.

Alguns aspectos normativos referentes aos recursos hídricos estão na Constituição Federal de 1988, a qual estabelece, em seu artigo 22 (IV), que quem deve legislar sobre as águas é a União e na Lei Federal nº 9.433/97, que cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e estabelece os instrumentos de gerenciamento, os quais são: outorga pelo direito de uso de recursos hídricos, cobrança pelo uso da água, enquadramento dos corpos de água em classes de uso, sistema de informações sobre recursos hídricos e planos de recursos hídricos.

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) é o órgão responsável pelo conhecimento, proteção e recuperação do meio ambiente, bem como o uso sustentável dos recursos naturais, a valorização dos serviços ambientais e a inserção do desenvolvimento sustentável na formulação e na implementação de políticas públicas. Como órgão consultivo e deliberativo do ministério supracitado, o CONAMA atua no âmbito de toda a política nacional do meio ambiente.

Dentro deste contexto, existe uma série de regras ou disposições legais apresentados nos formatos de leis, decretos, medidas provisórias e resoluções que estabeleceram os princípios jurídicos básicos para discussão da qualidade da água e a sustentabilidade dos sistemas hídricos. Para isso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, fornece diretrizes de classificação em relação a qualidade da água em função do enquadramento dos corpos de água superficiais em quatro classes, de acordo com as concentrações encontradas nas análises dos 97 parâmetros contemplados na resolução (CONAMA 357, 2005).

A Resolução CONAMA 357 resolve dentre outros aspectos a divisão da água em três categorias bastante abrangentes, a saber: doces, salinas e salobras. Ainda, esta divisão é composta por treze classes, sendo cinco para águas doces (classe especial 1, 2, 3 e 4); quatro para águas salinas (classe especial 1, 2 e 3); e quatro para águas salobras (classe especial 1, 2 e 3). Com isso, as águas para reuso industrial podem ser originadas de quaisquer das classe mencionados, dependendo apenas de fim a que destinam. Na resolução em questão são definidos os parâmetros físico-químicos para cada classe. Dessa forma, podem ser apresentados os seguintes objetivos quando da classificação das águas, como seguem:

(i) assegurar as águas qualidades compatíveis com os usos mais exigentes a que forem destinados;

(ii) determinar a possibilidade de usos menos exigentes por meio de reuso; e

(iii) diminuir os custos de combate e controle à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes, inclusive por meio de reuso.

Ainda, esta resolução considera a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação as classes estabelecidas no enquadramento dos corpos de água, de forma a facilitar a fixação e controle de metas, visando atingir gradativamente os objetivos propostos de conservação e melhoria da qualidade das águas. A evolução da

Legislação Ambiental Brasileira demonstra a grande relevância e destaque dado aos recursos hídricos sobre o prisma de garantir o enquadramento de seus corpos de águas superficiais e estabelecer condições e padrões para o lançamento de efluentes. Em 2011, uma nova resolução foi expedida, afim de atualizar a resolução citada, a Resolução CONAMA 430.

A partir disso, diversas legislações, especificamente, as Resoluções CONAMA, vêm sendo utilizadas de forma complementar como subsidio para aplicação do instrumento de enquadramento de corpos de água. Levando-se em conta essas exigências, fatores logísticos como as avaliações das áreas antrópicas que podem influenciar direta ou indiretamente os corpos d'água devem ser considerados, pois se faz uma ferramenta importante para caracterizações consistentes e planejamentos de monitoramento das estações e no aspecto econômico com vistas a grande quantidade de parâmetros a serem solicitados nas legislações atuais.

Conforme mencionado acima, estão presentes ainda outras normas tais como: a Resolução CNRH nº 54/2005 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências; Resolução CONAMA nº 393/2007 que complementa a Resolução CONAMA nº 357/05 (art. 43, § 4º), dispondo sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências; Resolução CONAMA nº 396/2008 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências; Resolução CONAMA nº 397/2008 que altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/05 e acrescenta os §6º e 7º; e NBR 13969:1997 que dispõe sobre os tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - projeto, construção e operação, ainda traz importantes contribuições no que se refere ao reuso local de água.

Atualmente, os efluentes de uma refinaria após passarem pelo processo de remoção de óleo por separadores de água e óleo e flotores, são direcionados para o processo biológico (tratamento secundário), que podem ser compostos por lagoas aeradas, lodos ativados ou reatores de biomassa

fixa. Esses efluentes têm a maioria dos poluentes removidos nestes processos, apresentando características físico-químicas que atendem aos limites estabelecidos pela legislação e que permitem o seu descarte nos corpos receptores. Entretanto, para o reuso no sistema de refrigeração há necessidade de tratamento adicional para redução dos sais dissolvidos, principalmente os íons cloretos, que são identificados como um parâmetro crítico e limitante.

Ainda, para reuso de águas residuárias em uma indústria, o conhecimento das características físico-químicas das mesmas deve ser definido, para que seja possível a definição de suas novas utilizações. Assim, a realização da análise das águas candidatas ao reuso devem ser analisadas pondendo, então, haver a avaliação da qualidade após o descarte e a necessidade de tratamento prévio a reutilização.

CAPÍTULO 3

3. Indústria do Refino de Petróleo

O petróleo é uma mistura líquida complexa constituída por um vasto número de compostos de hidrocarbonetos, o qual é consistido predominantemente de carbono e hidrogênio. Ainda, podem estar presentes pequenas quantidades de compostos orgânicos apresentando enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais, como vanádio, níquel, ferro e cobre.

O refino de petróleo tem uma função muito importante no cotidiano da humanidade, uma vez que a maioria dos meios de transporte é movida por seus derivados, a saber: gasolina, diesel, querosene de aviação e óleo combustível. Por outro lado, os regulamentos ambientais mais rigorosos aumentam a procura pela minimização da geração de efluentes, bem como a redução de contaminantes presentes nos mesmos, além da redução do custo de produção de combustíveis limpos (FAHIN, 2012).

3.1. Processos Típicos de uma Refinaria

A refinaria de petróleo é um conjunto de unidades e de operações, tais como colunas de fracionamento, bombas e trocadores de calor, a qual consome grandes quantidades de água e energia, afim de produzir principalmente produtos semiacabados que devem ser misturados para atender especificações de demanda dos produtos. Por exemplo, a gasolina é produzida pela mistura de naftas como a gasolina produzida pela alquilação reformada e a de craqueamento para aumentar o índice de octanagem.

Assim, o objetivo de uma refinaria consiste em obter derivados que alto valor comercial, a partir do processamento e transformação do petróleo. Isso, visando a produção em maior quantidade dos produtos de maior interesse econômico e minimizando os produtos menos rentáveis. Para tal, a adequação de tais produtos, levando-se em consideração o óleo bruto utilizado e os

produtos requeridos, tem que ser levado em consideração para a redução dos custos de produção.

Dessa forma, para o melhor entendimento dos aspectos fundamentais em uma refinaria de petróleo, estão listadas abaixo as principais operações para a conversão do óleo bruto em uma refinaria, mencionando seu processo, correntes de entrada e saída dos processos, dentre outras características.

- Dessalgação do óleo cru

A salmoura presente no petróleo na forma de pequenas gotículas de água emulsificada deve ser removida para evitar o depósito de sal no interior dos tubos de fornos e trocadores de calor reduzindo a eficiência de transferência de calor, pode ocasionar ainda a corrosão dos equipamentos de topo, além de atuar como um veneno para os catalisadores. O teor de sal presente pode chegar a 6.000 kg/1000m³ e a etapa de dessalgação pode reduzir este teor para 5,7 a 14,3 kg/1000m³. O processo de dessalgação consiste em: lavagem com água para a dissolução dos cristais de sal para produzir gotículas, nessa etapa é adicionado um emulsificante para auxiliar na quebra da emulsão água em óleo pela remoção de moléculas grandes de asfaltenos aderidas a superfícies das gotículas; após a adição da água, ocorre o aquecimento na faixa entre 18,9-54,4 °C para modificar a viscosidade e densidade do óleo, auxiliando, assim, na separação água-óleo; a etapa de coalescência é caracterizada pela formação de gotas maiores passíveis de sedimentação, antes dessa etapa as gotículas se apresentam em tamanhos muito pequenos, cerca de 1-10 mm, nesta etapa ocorre a aplicação de um campo eletrostático entre dois eletrodos para ionizar as gotículas e orientá-las para que possam atrair umas às outras; uma vez que foram formadas gotas maiores, após a coalescência, podem sedimentar possibilitando a remoção dos sedimentos que se depositam no fundo (FAHIN, 2012).

- Destilação atmosférica

Após passar pela dessalgação, o óleo cru é aquecido por trocadores de calor por correntes de produtos quentes, auxiliando assim na economia do

processo. Contudo esse pré-aquecimento não é suficiente para a vaporização parcial do óleo cru, dessa forma um forno é utilizado para aumentar a temperatura a cerca de 330-385 °C possibilitando a vaporização de todos os produtos, com exceção do resíduo atmosférico. A coluna de destilação apresenta-se com uma altura de 50 m e contém cerca de 30-50 pratos valvulados. A seção de esgotamento da coluna fica localizada no fundo da coluna, acima da zona de flash, nessa seção o vapor de água é injetado para viabilizar a retirada de qualquer hidrocarboneto leve do resíduo atmosférico, além de reduzir a pressão parcial dos vapores de hidrocarboneto na zona de flash. Assim, ocorre a redução do ponto de ebulição dos hidrocarbonetos possibilitando a vaporização dos mesmos e sua ascensão pela coluna, além de sua condensação e retirada como fluxos laterais. Os produtos retirados lateralmente são retificados para controlar o ponto de ebulição inicial dos mesmos, esta etapa é realizada com auxílio de vapor de água. Os produtos típicos desta unidade são: gás combustível, gás liquefeito de petróleo, nafta leve de destilação, nafta pesada de destilação, querosenes de iluminação e aviação, gasóleo leve, gasóleo atmosférico e resíduo atmosférico (FAHIN, 2012).

- Destilação a vácuo

O resíduo atmosférico, proveniente da unidade de destilação atmosférica, segue para a unidade de destilação a vácuo para obtenção de mais derivados. Em algumas refinarias, todo o resíduo atmosférico, antes da destilação, pode ser hidrotratado para remoção de enxofre, metais e asfaltenos. Nessa etapa, antes da entrada na torre a vácuo, a alimentação deve ser aquecida em torno de 380-415 °C, em um forno. Ainda, vapor de água é injetado para minimizar o craqueamento e o coqueamento. A alimentação da torre de vácuo é realizada na parte inferior da mesma, ao longo da torre estão presentes gaxetas para auxiliar no fracionamento e nas zonas de troca de calor para minimizar a queda de pressão. O vácuo produzido na torre é realizado através de um sistema munido de ejetores ou combinação de ejetores e bombas de líquido em anel. O vapor retirado pelo topo da torre é condensado em um trocador com água de refrigeração. Os produtos típicos dessa etapa do

processo são: gasóleo de vácuo leve, médio e pesado, além de resíduo de vácuo (FAHIN, 2012).

- Reforma catalítica

Nessa etapa, a nafta pesada constituída de hidrocarbonetos C_7-C_{10} parafínicos, com baixo índice de octanagem, é transformada em aromáticos e isoparafinas, os quais apresentam alto índice de octanagem. Por ser um processo altamente endotérmico requer uma grande quantidade de calor, isso justificando a operação em torno de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, além de pressão em torno de 5-25 bar. Essa etapa pode ocorrer em dois modos: alta gravidade para produção principalmente de aromáticos, ou média gravidade para a produção de gasolina de alta octanagem. Devidos aos produtos com alta octanagem, a reforma catalítica é uma das unidades responsáveis para a produção de gasolina nas refinarias. Nesse processo, antes da reforma, a nafta bruta é hidrotratada para remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio, os quais podem desativar o catalisador utilizado na reforma catalítica. Uma vez tratada, a nafta é fracionada em nafta leve e pesada. A nafta leve é enviada a seção de isomerização e a nafta pesada é reformada, ainda é produzido hidrogênio que pode ser utilizado no tratamento da nafta e em outras unidades (FAHIN, 2012).

- Isomerização

A isomerização da nafta leve, constituída de parafinas leves, consiste na conversão destas em isoparafinas, tal etapa se apresenta como uma fonte muito importante para a produção de derivados com alto índice de octanagem. As reações de isomerização são exotérmicas, além de serem reversíveis, melhores conversões são obtidas em temperaturas em torno de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. um catalisador muito ativo deve ser utilizado para esse processo, geralmente são utilizados os catalisadores Pt/alumina clorada com alto teor de cloro e Pt/zeólita, esses catalisadores são do tipo bifuncionais pois apresentam duas funções. Devido à sensibilidade a impurezas como água e traços de enxofre, assim como na reforma catalítica a alimentação deve passar por uma etapa de hidrotratamento para retirada destas impurezas, evitando o possível envenenamento do catalisador (FAHIN, 2012).

- Craqueamento Térmico / Viscorredução

O craqueamento térmico é consistido pelo craqueamento de resíduos pesados sob condições térmicas severas formando produtos líquidos altamente olefínicos, aromáticos e com alto teor de enxofre. Na viscorredução, esse processo é brando para viabilizar apenas a redução de viscosidade e produção de produtos leves e consiste no craqueamento térmico de resíduos atmosféricos ou de vácuo, podendo ser utilizados como óleo combustível. Devido a presença de asfaltenos na corrente de alimentação pode ocorrer a precipitação dos mesmos, formando depósitos no forno de viscorredução, além da produção de um óleo combustível instável. Isso pode ser minimizado pela redução da severidade e conversão do craqueamento. Para essa etapa, existem dois tipos de viscorredutores: o viscorredutor de serpentina e o por imersão (FAHIN, 2012).

- Coqueamento Retardado

O coqueamento retardado nada mais é que um tipo de craqueamento térmico, contudo este pode ser caracterizado por ser um craqueamento moderado. Esta etapa consiste na conversão de resíduos pesados contendo quantidades altas de metal, como o resíduo de vácuo que, além de metais, contém asfaltenos, resinas, compostos aromáticos e enxofre, em frações leves. Diferentemente do outro craqueamento, este é realizado em tambores operando em pares continuamente em ciclos de enchimento e esvaziamento. Na planta de coqueamento retardado, o resíduo de vácuo sofre vaporização instantânea ao entrar na coluna destilação, as frações mais leves do que o gasóleo pesado são vaporizadas e o óleo restante é direcionado para um forno de coqueamento. No forno de coqueamento, juntamente com o óleo restante vapor de água é injetado para evitar a formação de coque prematuramente. Essa carga é aquecida em torno de 482 °C, nos tambores de coqueamento o coque é formado sendo depositado no fundo do mesmo. Uma vez que este ciclo dura em torno de 20 a 24 horas, é necessário outro tambor para dar novamente início ao processo, já que o outro tambor está sendo descoqueado e limpo. Cuidados com o controle de temperatura devem ser levados em consideração para controlar a intensidade do coque formado, controlando

assim a qualidade do coqueamento produzido. Ainda, a elevação da temperatura aumenta a formação de coque e também a formação de gás. Os principais produtos são gases insaturados que podem ser enviados para a planta de produção de GLP, olefinas, estas podem ser enviadas para as unidades de alquilação da refinaria, além de ser a única unidade capaz de produzir coque, ainda produz nafta altamente aromática, gasóleo leve e pesado (FAHIN, 2012).

- Hidroconversão

Os processos de hidroconversão são caracterizados pelos diferentes processos onde é utilizado hidrogênio. Estes processos podem ser divididos em hidrotratamento, hidrocrackeamento catalítico (HCC) e hidrogenação, dependendo cada um do tipo de matéria-prima e dos produtos desejados. No hidrotratamento são removidas impurezas como enxofre, nitrogênio e oxigênio para atender as especificações dos produtos ou preparo de cargas para unidades à jusante, ainda são removidos metais para evitar a deposição destes sob os poros dos catalisadores, essas remoções são realizadas na matéria-prima por hidrogênio na presença de catalisadores. A hidroconversão é bastante utilizada principalmente antes das unidades de reforma catalítica, hidrocrackeamento e craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Ainda o hidrotratamento pode ser classificado em três tipos diferentes, a saber; hidrodessulfurização, hidrodensnitrogenação e hidrogenação de aromáticos. Os produtos destes processos, em geral, são: gases de hidrocarbonetos leves, ácido sulfídrico, amônia e carga tratada. Hidrocrackeamento catalítico é um tipo de craqueamento onde hidrogênio é utilizado na presença de catalisador para o craqueamento de matérias-primas de alto peso molecular em moléculas com pontos de ebulição mais baixos. Neste processo, a hidrogenação remove as impurezas e o craqueamento é responsável pela quebra das ligações, sua principal função é a produção de destilados intermediários com baixo teor de enxofre, tais como querosene e diesel, a partir da principal matéria-prima, o gasóleo de vácuo. Por fim, a hidrogenação consiste na redução de moléculas aromáticas em naftênicos na presença de hidrogênio (FAHIN, 2012).

- Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

Esta unidade é uma das mais importantes de toda a refinaria, pois ela converte os fluidos pesados de petróleo de baixo valor agregado em produtos com alto valor agregado, além de melhorar o rendimento, o controle de emissões e a adaptação de diferentes óleos crus. Seu principal objetivo é a produção de gasolina, contudo pode produzir olefinas e gás liquefeito de petróleo (GLP). A principal matéria-prima para este processo é o gasóleo em ebulição entre 316 e 566 °C, como por exemplo o gasóleo de vácuo, a principal reação é o craqueamento catalítico de parafinas, olefinas e cadeias laterais de aromáticos. Neste processo, são alimentados no *riser* vapor e gasóleo de vácuo previamente aquecidos até um temperatura em cerca de 316-427 °C e o catalisador regenerado a 649-760 °C. Este riser consiste em tubo longo vertical onde ocorrem as principais reações endotérmicas do processo. No topo os produtos gasosos são enviados a uma etapa de fracionamento onde são produzidos gases leves, gasolina pesada, gasóleo de ciclo leve e pesado e borra (mistura de hidrocarbonetos pesados e partículas finas de catalisadores) (FAHIN, 2012).

- Alquilação

Consiste num processo de combinação de hidrocarbonetos. Envolve, portanto, a combinação de duas ou mais moléculas para formar outra maior, podendo, por exemplo, converter um combustível (ou produto) gasoso em um combustível (ou produto) líquido. É utilizado para produção de cortes na faixa da gasolina com alto índice de octanagem, principalmente a partir do butileno devido a alta qualidade do alquilado produzido. A alquilação é catalisada por um ácido forte, a saber: ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido fluorídrico (HF), em alta pressão para garantir que os hidrocarbonetos irão reagir na forma líquida e baixas temperaturas. Devido a presença dos catalisadores, os produtos são enviados para um decantador de ácido onde este é removido e reciclado de volta ao reator. Os principais produtos formados são: GLP gasoso, propano e n-butano do alquilado (FAHIN, 2012)

Por fim, as unidades principais de refinarias de petróleo estão esquematizadas a seguir na **Figura 3.1**, onde são apresentados os fluxos de uma refinaria, assim como seus produtos.

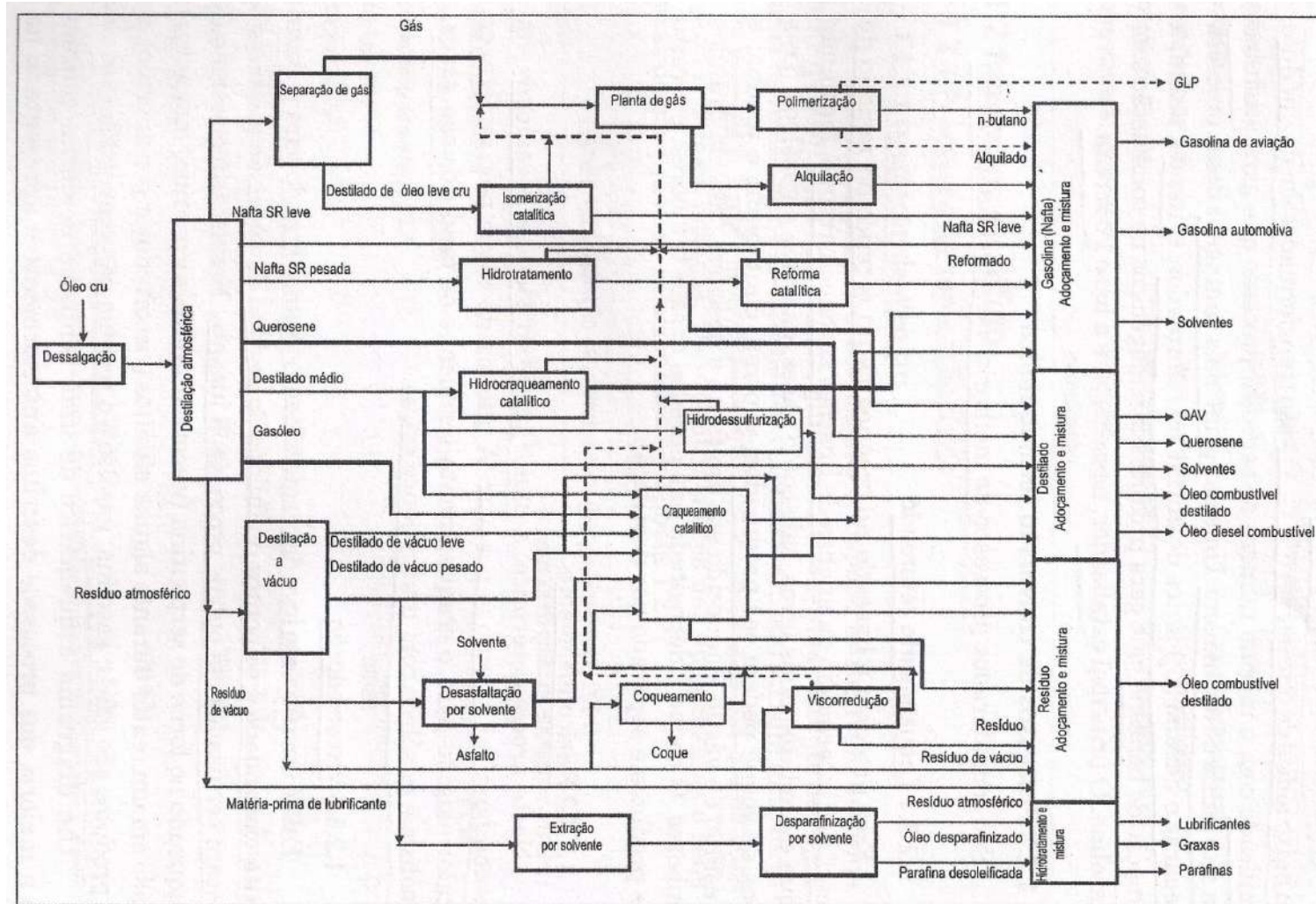


Figura 3.1 - Fluxograma das principais unidades em uma refinaria (FAHIM, 2012).

3.2. Balanço Hídrico de uma Planta de uma Refinaria de Petróleo

Nos processos presentes em uma refinaria de petróleo, são utilizadas grandes quantidades de água, decorrentes das particularidades de cada processo do refino de petróleo. O montante de água utilizado pode variar de acordo com a configuração da refinaria, sua complexidade e a capacidade de reciclagem, bem como sua localização. Contudo, boa parte desta água encontra-se contaminada, após passar pelas etapas de processamento, o que se torna necessário a utilização de tratamentos primários, secundários e em alguns casos, o terciário.

Em 2012, foram produzidos, no mundo, 86.152 mil barris de petróleo por dia. Apenas no Brasil, foram produzidos 2.149 mil barris de petróleo por dia (ANP, 2012).

Como grandes consumidoras de água, as refinarias consomem quantidades em torno de 0,250 m³ e 0,350 m³ de água por barril de óleo bruto processado. De acordo com esses índices chega-se à estimativa de consumo de água de 203.438 m³ de água/dia pelas refinarias brasileiras, que é utilizado em unidades de processo, em sistemas de geração de vapor, em torres de resfriamento, no combate ao incêndio e com fins potáveis. Com isso, é estimado que a geração de efluentes encontra-se entre 0,40 e 1,60 m³ efluente/m³ de óleo refinado na planta (MARIANO, 2005).

Ainda, é estimado que, devido a construção de novas refinarias no Brasil nos próximos anos, devido ao aumento da capacidade de destilação atmosférica de 1,46 milhões de barris de óleo/ano, haja um aumento no consumo de água de 232.140 m³/dia. Isso, representa o dobro do atualmente consumido nas refinarias brasileiras, o que aumentará ainda mais a geração de efluentes (POMBO, 2011).

Além disso, é importante diferenciar os conceitos de uso e consumo de água em uma planta de petróleo. O uso de água está intimamente ligado ao sistema de utilidades e operações da planta, a saber: o sistema de geração de vapor, as torres de resfriamento e as unidades de processo, como o

Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), o Hidrocraqueamento (HCC) e o Hidrotratamento (HDT), dependendo dos produtos da refinaria e de sua complexidade. Em contrapartida, o consumo de água se refere a quantidade capitada deste recurso de recursos hídricos pela unidade industrial, como exemplo o *blowdown*² de sistemas de geração de vapor e de torres de resfriamento, que é a quantidade da água dos mesmos que é rejeitada, com o objetivo de limitar o aumento das espécies dissolvidas causado pela perda de água por evaporação (CH₂M HILL, 2003), podendo ser uma fonte para reuso.

Ainda, outras fontes de rejeito de água podem ser citadas, como: (i) vazamentos intermitentes de água, por exemplo, durante a lavagem de tanques e reatores, ou devido a falhas em equipamentos; (ii) água de refrigeração, como não ocorre contato com o óleo, estas correntes podem ser recicladas, através de sistemas fechados com torres de refrigeração, que promovem a troca térmica entre a corrente de água e o ar ambiente; (iii) água para uso sanitário; e (iv) água de processo que entra em contato diretamente com óleo e está, portanto, contaminada necessitando de tratamento para que esta possa ser reutilizada (SZKLO, 2005).

Refinarias de petróleo empregam uma ampla quantidade de solvente em seus processos, com variadas solubilidades, para extrair desejáveis ou indesejáveis componentes da matéria-prima que os alimenta. Isto resulta na geração de efluentes industriais de diferentes naturezas, os processos sendo projetados com o objetivo de otimizar o uso, o reuso e o reciclo associados com cada solvente individual (ALVA-ARGÁEZ, KOKOSSIS e SMITH, 2007).

Dentre as operações, a água é mais utilizada em duas aplicações principais, a saber: torres de resfriamento e caldeiras (geração de vapor), correspondendo a 60-70% e 20-30%, respectivamente de toda a água utilizada na refinaria (POMBO, 2011).

Os outros usos da água, que são as unidades de processo, o combate ao incêndio e para fins potáveis correspondem a 9% (PERES, 2010). Dados

² *blowdown*: sistema de canaletas de águas contaminadas, distribuído por praticamente toda a refinaria, que recolhe, de todas as unidades de processo, os efluentes e os drenos gerados (MARIANO, 2005)

ligeiramente diferentes são apresentados por CH₂M HILL (2003), que indica que a produção de vapor e as torres de resfriamento representam, tipicamente, 40-45%, cada uma, do consumo hídrico em refinarias. Segundo AMORIM (2005), nas refinarias da Petrobras o consumo de água é distribuído da seguinte forma: reposição de água de resfriamento, 46%; água de caldeira, 26%; água de incêndio, 9%; e água potável e serviço, 19%.

A água também é utilizada para remover compostos inorgânicos solúveis de correntes de hidrocarbonetos; enquanto que vapor é usado em contato direto com hidrocarbonetos, resultando na geração de efluente industrial (CH₂M HILL, 2003).

Evaporação, perdas devido à influência de ventos nas torres de resfriamento e lançamento do vapor gasto na atmosfera, constituem o maior uso de água. Água para refrigeração, drenagem das torres de resfriamento e descarga do vapor condensado são exemplos típicos de água não empregada diretamente nas operações. O vapor obtido na água gasta para alimentação de caldeiras é usado para retificação e destilação (BRAILE, 1979).

3.3. Principais Poluentes Presentes nos Efluentes Líquidos de Refinarias de Petróleo

A geração de resíduos no processamento de petróleo apresenta quantidades pouco variáveis. Dentre os contaminantes deste procedimento podem se destacar como principais: óleos emulsificados ou dissolvidos; produtos químicos, sulfetos, mercaptans, amônia, ácidos, álcalis e fenóis; além de sólidos em suspensão. Contudo, existem alguns outros que se apresentam em quantidades variáveis dependendo do tipo de óleo processado, a saber: compostos de enxofre, nitrogênio e fenóis.

Ainda, estão presentes vários eventos que representam aumento nos níveis dos contaminantes citados acima: a saber eventos de descarte (vazamentos dos equipamentos de refrigeração, condensado das operações de retificação de vapores, águas de lavagem da dessalgação do cru e tratamento de outros subprodutos) e eventos operacionais (perdas durante o fechamento

ou abertura dos equipamentos, despejos dos condicionadores de água, equipamento para limpeza de água, esgotamento dos tanques de armazenamento, descarga da torre de resfriamento, água escoada das chuvas e diversas outras fontes tais como lavagem de áreas ou equipamentos, água de resfriamento das gaxetas das bombas utilizadas na refrigeração da água e esgotos domésticos) (BRAILE, 1979).

Ainda, além de estarem associadas a fatores econômicos, as torres de resfriamento estão relacionadas a aspectos ecológicos, uma vez que apresenta a característica da formação de um circuito fechado sem desperdício de água, com reposição deste recurso apenas para suprir as perdas devido a arraste, evaporação e purga. A purga é realizada para evitar problemas relacionados a depósito de sais, corrosão do equipamento e proliferação microbiana. Devido a perda por evaporação, a reposição de água representa cerca de 5% da recirculação de água na planta. Com isso, este equipamento demonstra grande importância no que tange o reuso da água devido ao grande consumo e capacidade de redução na captação associado ao reuso (MIRRE, 2007).

Há de se ressaltar também, que a geração de vapor em caldeiras, aos níveis praticados em refinarias, requer a alimentação de água de alta qualidade, praticamente isenta de íons, os quais poderiam causar incrustação nas caldeiras. Deste modo, é economicamente viável que a maior parte do vapor gerado nas caldeiras seja recuperado como condensado. Em função de sua utilização, parte do vapor pode ou não ser recuperado, levando à necessidade de reposição de água desmineralizada. Apesar da recuperação de parte do condensado e da reposição de água desmineralizada, ainda é necessária uma purga no sistema de geração de vapor pois, do mesmo modo que o sistema de água de resfriamento, a recirculação de condensado provoca uma concentração de sais e de outros contaminantes, que podem afetar o desempenho das caldeiras. Assim, periodicamente é efetuada uma purga nas caldeiras para controlar a concentração destes contaminantes, gerando um efluente que é enviado para a estação de tratamento (VANELLI, 2004).

O descarte realizado na caldeira apresenta um condensado que incorpora diversos contaminantes, os quais são removidos nas torres de

stripping com vapor (retificação/esgotamento de águas ácidas), resultando na água retificada que, embora ainda possua pequenas quantidades de contaminantes, como amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), fenóis e cianetos, tem qualidade reutilizável em dessaladoras, por exemplo.

Como observado nos parágrafos anteriores, é cabível associar a intensa geração de efluentes mediante ao grande consumo de água, dessa forma, sendo importante a utilização de ferramentas que possibilitem a minimização deste uso e consequente descarte.

Em média, uma refinaria gasta de 0,5 a 1,0 m³ de água por 1 m³ de óleo quando do processamento. Em uma refinaria de médio porte, pode apresentar 0,5 m³/t de efluente, sendo 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 (DELGADO, 2003).

A **Tabela 3.1** relaciona as principais operações e alguns contaminantes presente processos de refino.

Tabela 3.1 – Principais unidades de refinarias de petróleo usuárias de água (POMBO, 2011).

Operações	Origem do Efluente	Principais poluentes do efluentes	Observações
Dessalgação de óleo cru	Água fresca ou poluída retirada	Óleo livre, amônia, sulfetos e sólidos em suspensão	3 a 10% em vol. na carga do cru
Destilação de óleo cru	Retirada de vapor	Sulfetos, amônia, fenóis, óleo, cloretos, mercaptanas	Linhas de amostragem de petróleo produzem fluxos significantes
Craqueamento térmico	Acumuladores superiores	H ₂ S, amônia, fenóis	
Craqueamento catalítico	Retirada de vapor	Óleo, sulfetos, fenóis, cianeto, amônia	Efluentes alcalinos
Hidrocraqueamento	Retirada de vapor	Alto em sulfetos	
Polimerização	Pré-tratamento	Sulfetos, mercaptanas,	Rejeito de baixo

	para remoção de H ₂ S	amônia	volume e alta resistência
Alquilação	Lavagem cáustica/água	Cáustica gasta, óleo, sulfetos	
Isomerização	Baixa demanda	Baixo nível de fenóis	Nenhum sulfeto, amônia presente
Reforma	Baixa demanda	Sulfeto	Processo relativamente limpo
Hidrotratamento	Retirada de vapor	Amônia, sulfetos, fenol	Efluente depende fortemente da matéria-prima de alimentação

A presença de alguns contaminantes quando do descarte de efluentes em corpos hídricos pode apresentar algumas consequências nos meios aquáticos. A respeito da presença de sólidos dissolvidos e em suspensão podem ser observados os efeitos tais como: assoreamento dos recursos hídricos, com consequente diminuição das vazões de escoamento e dos volumes de armazenamento, podendo, deste modo, acarretar inundações; soterramento de animais e de ovos de peixes; e aumento da turbidez da água, o que reduz a sua transparência, acarretando a redução da atividade fotossintética.

Óleo separado ou emulsificado pode ser encontrado em diversas fontes de despejos: os despejos resultantes dos vários processos são usualmente caracterizados como qualquer água ou vapor condensado que esteve em contato direto com o óleo, em estado líquido ou vapor, e que, portanto, contém óleo e algum poluente químico, incluindo soda cáustica exaurida, soluções ácidas, produtos de lavagem do óleo cru, água empregada na dessalinização do cru, condensados de retificação a vapor, destilação, limpeza do vapor ou do regenerador catalítico e argilas. As águas escoadas das chuvas poderão estar ou não contaminadas, dependendo da área da refinaria drenada. Sulfetos podem aparecer na água empregada na dessalgação do cru, nos recipientes de condensado de gasolina, na destilação e nas unidades de craqueamento.

Despejos com fenóis podem ser encontrados nas águas condensadas provenientes do craqueamento catalítico, nas águas de lavagem de gasolina após tratamento cáustico, nos óleos lubrificantes e nos processos de produção de solventes que utilizem fenóis (POMBO, 2011).

Destacam-se, dentre outras, algumas operações geradoras de efluentes ácidos nas refinarias, como: destilação do óleo cru e produtos intermediários; tratamento com ácido e manuseio de lodo ácido; craqueamento catalítico; limpeza de equipamentos que contribuem para formar sulfeto de hidrogênio e outros compostos ácidos. Já para os despejos básicos são provenientes do tratamento cáustico dos destilados nos processos de dessulfurização e purificação do gás, no controle da corrosão com agentes neutralizadores, nos despejos da estação de tratamento de água, nas unidades de refrigeração com amônia e na conversão de nitrogênio, durante o craqueamento catalítico. Quanto a deposição de matéria orgânica, muito dos efluentes das operações de refino apresentam alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e DQO causando prejuízo a vida aquática devido ao acúmulo de oxigênio dissolvido na água (POMBO, 2011).

Dessa forma, devido ao acúmulo de compostos tóxicos os efluentes das refinarias, dentre outros, causam alterações do pH e elevação da temperatura do meio aquático do corpo receptor desses efluentes. Tais efeitos causam algumas mudanças nesse meio como: corrosão; efeitos negativos sobre a fauna e a flora; prejuízos à utilização desta água na irrigação agrícola e em outros usos; aumento da toxidez de certos compostos, tais como: amônia, metais pesados e gás sulfídrico; aumento das reações químicas biológicas podendo acarretar a elevação da toxidez de alguns elementos e compostos químicos; redução da quantidade de oxigênio dissolvido, com efeitos negativos sobre a vida aquática aeróbia; e diminuição da viscosidade da água (POMBO, 2011).

3.4. Tratamento para Remoção de Contaminantes

Para viabilizar o reuso de efluentes aquosos em refinarias petroquímicas, o estudo de tecnologias para o tratamento de efluentes será abordado no presente capítulo, uma vez que tal tópico é de grande importância quando da gestão hídrica na indústria do refino de petróleo.

Atualmente, a maioria das refinarias brasileiras apresenta métodos convencionais de tratamento de óleos e graxas, os quais são removidos em três formas: livre (gotículas de tamanho maior que 150 μm), dispersa (gotículas de tamanho na faixa de 20 a 150 μm) ou emulsificada (gotículas de tamanho menor que 20 μm). Os métodos de tratamento convencionais de efluentes oleosos incluem: separação por gravidade, flotação a ar dissolvido, quebra de emulsão, coagulação, floculação e tratamento biológico.

Dentro da refinaria podemos dividir o sistema de tratamento em tratamentos primário, secundário e terciário. Os métodos de tratamento primário, para a reutilização de águas residuais em refinarias de petróleo, são as alternativas mais convencionais para melhorar o uso da água destas instalações industriais. Neste caso, a separação óleo/água e flotação por ar dissolvido merecem atenção. No caso do tratamento secundário, que visa remover a maior parte do material orgânico biodegradável, o uso de bio-reatores de membrana (MBR) está a ganhar importância. Esta alternativa é uma combinação do processo de lodos ativados, com separação de membrana (micro ou ultrafiltração) (MELIN *et al*, 2006.). Finalmente, o tratamento terciário remove ions dissolvidos (sais) para se obter uma qualidade adequada para reutilização, principalmente em torres de refrigeração ou de sistemas de geração de vapor. Esses processos incluem a osmose inversa (OI) ou eletrodialise reversa (EDR).

3.4.1. Técnicas para Tratamento de Efluentes

Técnicas mais efetivas, com o objetivo de alcançar um alto nível geral de proteção do meio ambiente, são aquelas técnicas desenvolvidas em escala que permite a sua implementação em condições viáveis econômica e tecnicamente.

É importante ressaltar que o tratamento visando descarte em corpos hídricos e de reuso em outras unidades faz-se necessária. O último caso requer sistemas de tratamento mais avançados, pois necessita de água de qualidade mais elevada, podendo ser citados como exemplos de técnicas a osmose inversa e a eletrodialise reversa, sendo os custos a maior barreira a ser sobreposta pela refinaria. Em contrapartida, o descarte em corpos requer apenas sistemas de tratamento mais básicos.

A seguir estão listados alguns tratamentos passíveis a aplicação em tratamento de efluentes para fins de reuso, bem como alguns estudos destas aplicações.

(A) Membranas para micro, ultra e nano filtração

Quanto ao efluentes envolvendo a presença de emulsões estáveis de óleo/água, destacam-se os processos com membranas. As membranas são barreiras eficazes no tratamento de efluente oleoso de tamanhos micrométricos (menores a 10 μm) e concentrações baixas de óleo. Nestes casos não podendo ser utilizadas técnicas convencionais como: separação por gravidade, adição de agentes químicos, desmemulsificação térmica e método biológico (CHAKRABARTY *et al.*, 2008).

Algumas vantagens podem ser citadas quando do tratamento com processos os quais são utilizadas membranas, a saber: menor custo de capital; ausência de adição química e geração subsequente de lama oleosa, além de ser um processo simples do ponto de vista operacional; apresenta custos energéticos menores quando comparados aos de tratamentos térmicos; e capacidade de gerar permeado com nível de qualidade aceitável para descarte (CHAKRABARTY *et al.* 2008).

A espessura da membrana pode ser de dezenas de microns até de poucas centenas de micrometros. No tratamento de efluentes, os poros da membrana funcionam como uma barreira física a impurezas, permitindo a passagem de moléculas de água (RAVANCHI, KAGHAZCHI e KARGARI, 2009). A **Figura 3.2** apresenta a faixa de diâmetros de poro e as espécies

removidas pelas membranas de micro, ultra e nanofiltração e pelo processo de osmose inversa (PERRY e GREEN, 2007).

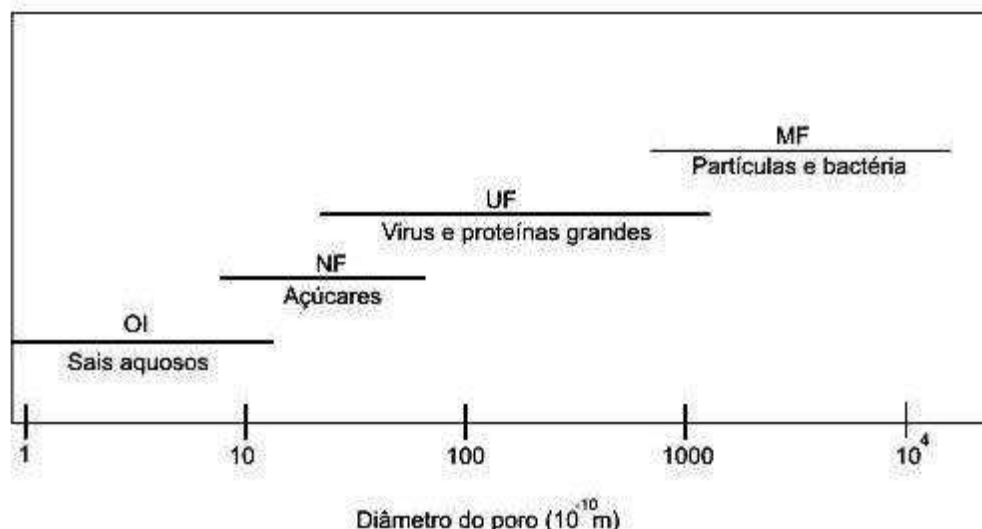


Figura 3.2 - Faixa de diâmetros de poro e as espécies removidas pelas membranas de micro, ultra e nanofiltração e pelo processo de osmose inversa (adaptado de PERRY e GREEN, 2007).

Nota: OI - Osmose Inversa; NF - Nanofiltração; UF - Ultrafiltração; MF - Microfiltração.

As membranas de microfiltração e ultrafiltração podem ser utilizadas como parte do biorreator a membrana, para a retenção de biomassa. As membranas de microfiltração são operadas em pressão menor que 2,0 bar, já as membranas de ultrafiltração na faixa de 1,0 a 10,0 bar (WAGNER, 2001).

Uma das desvantagens de se utilizar membranas consiste no fenômeno de incrustação, o que é responsável pela diminuição da produtividade. Este fenômeno é provocado por diversos fatores como o entupimento dos poros, a adsorção de soluto pela membrana, a formação de gel na superfície da membrana, entre outros.

TEODOSIU *et al.* (1999) visando o reciclo de efluente para alimentação de torre de resfriamento utilizou a ultrafiltração como um pré-tratamento da osmose inversa. Eficiências médias de remoção de 98% para turbidez, indicando a quase completa remoção de sólidos em suspensão e coloidais, e 30% para DQO foram obtidas nos testes de ultrafiltração. Nesse procedimento,

a ultrafiltração pode remover material em suspensão e coloidal, bactérias, vírus e compostos orgânicos, enquanto que a osmose inversa remove sais dissolvidos. Para o reuso em torres de resfriamento devem ser respeitados os limites de carbonatos, sólidos dissolvidos, substâncias orgânicas e sódio em suspensão, para evitar os fenômenos de escamação, corrosão, incrustação e crescimento biológico, respectivamente, que diminuem o desempenho das torres de resfriamento.

Já para a separação de íons com valência múltipla e componentes orgânicos de baixo peso molecular, são utilizadas membranas de nanofiltração. Estas membranas são operadas com uma pressão variando de 5 a 35 bar. No tratamento de água, remove-se entre 60 e 80% de dureza, mais de 90% de cor e toda turbidez (BESSARABOV e TWARDOWSKI, 2002).

(B) Biorreatores a Membrana - Membrane Bioreactors (MBR)

Para a remoção de matéria orgânica biodegradável (DBO e DQO) de efluentes em refinarias de petróleo podem ser utilizados biorreatores a membrana (MBR). Esse sistema consiste em uma combinação de processo biológico de lodo ativado e processo de separação por membrana. Devido a presença do efluente do lodo ativado utiliza-se micro ou ultrafiltração. As duas principais configurações de MBR envolvem membranas submersas ou circulação externa. De forma análoga aos processos com membrana, pode ocorrer incrustação devido a influência da biomassa, condições operacionais e características das membranas (CHANG *et al.*, 2002).

Uma das desvantagens relacionada aos custos operacionais e a redução da competitividade consiste nos custos envolvidos na substituição da membrana, causados pelo envelhecimento da membrana e pela incrustação, (BUETEHORN *et al.*, 2008).

VIERO *et al.* (2008) utilizaram um biorreator de membrana submersa (Submerged Membrane Bioreactor - SMBR) para tratar um efluente de refinaria de petróleo, operando com fluxo de permeado constante. A importância da membrana foi observada pela melhora das eficiências de remoção de DQO e carbono orgânico total (COT) em 17 e 20%, respectivamente, quando

comparados com os resultados obtidos somente pela biomassa. Além disso, a remoção de fenóis foi alcançada com altas eficiências.

(C) Osmose inversa

O processo de osmose inversa é utilizado para a remoção de íons (sais dissolvidos) de efluentes de refinarias de petróleo, consistindo em tratamento terciário. Este processo é muito aplicado na etapa de dessalinização em refinarias devido a produção de água salgada concentrada e um permeado que consiste em água quase pura. O processo de osmose inversa é operado com uma pressão na faixa de 15 a 150 bar (WAGNER, 2005).

NAZAROV *et al.* (1979) aplicaram a osmose inversa na dessalinização de resíduos provenientes de unidades de dessalgação elétrica com altos teores de sais. Estes autores observaram algumas vantagens e desvantagens quando da aplicação deste processo. Como vantagens podem ser citados os seguintes aspectos: os componentes (sais e água) são separados a temperatura ambiente e sem qualquer conversão de fase da água (aquecimento ou resfriamento); e o módulo osmótico é simples em projeto, a unidade é simples de operar, e o processo pode ser completamente automatizado. Como desvantagens, destacam-se: a dificuldade de manufatura de membranas de osmose inversa, a baixa capacidade das membranas, e a necessidade de pré-tratamento dos fluxos de efluente para remover contaminantes sólidos e emulsificados ou substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas.

(D) Eletrodialise reversa

A eletrodialise reversa é utilizada para a remoção de íons (sais dissolvidos) de efluentes de refinarias de petróleo pelo movimento de espécies carregadas mediante a aplicação de um campo elétrico. Este processo pode ser usada tanto para a concentração quanto para remoção de espécies carregadas em soluções aquosas. Ainda, são utilizadas membranas a fim de controlar os movimentos dos íons envolvidos, estas podem ser membranas de troca de ânions (permeáveis a ânions com retenção dos cátions) e membranas de troca de cátions (permeáveis a cátions com retenção de ânions). O dispositivo de eletrodialise é dividido em várias células por membranas de troca

de ânion (AEM) e cátion (CEM) numa sequência alternada (FRITZMANN *et al.* 2007).

Quando comparados com sistemas de osmose inversa, a eletrodialise reversa apresenta-se fisicamente e quimicamente mais durável, podendo ser operado com vazões de efluentes com altas cargas de matéria orgânica, partículas coloidais e microrganismos (CHAO e LIANG, 2008).

(E) Troca iônica

Os processos de troca iônica ocorrem com a substituição de íons indesejáveis de um líquido (ou efluente) com íons tais como H^+ e OH^- de um material sólido no qual os íons são suficientemente móveis, usualmente uma resina sintética. As resinas podem ser adaptadas para ter afinidades seletivas por tipos particulares de íons, por exemplo, mercúrio, boro, íons ferrosos, ou cobre na presença de ferro. Uma propriedade importante das resinas de troca iônica consiste na capacidade de troca, que é a capacidade de a resina reter íons em sua estrutura (COUPER *et al.*, 2010).

Exceto em aplicações em muito pequena escala, trocadores de íon são usados em operações cíclicas, envolvendo etapas de sorção e dessorção. Um típico ciclo de troca iônica usado em aplicações de tratamento de água envolve: (a) retrolavagem: usada para remover sólidos acumulados e fluidizar o trocador; (b) regeneração: um regenerante passa lentamente através do trocador com o objetivo de restaurar a forma iônica original do mesmo; (c) enxaguamento: a água passa através do trocador para remover o regenerante da resina (no caso de trocadores porosos, dos poros da resina); (d) carregamento: a solução a ser tratada passa através do trocador até que a fuga comece a ocorrer.

O processo de troca iônica pode tratar efluentes que contenham espécies iônicas dissolvidas, como metais (Al^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , etc.), ânions inorgânicos (F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^- , etc.) e ácidos orgânicos (carboxílicos, fenóis, etc.), entre outros. A utilização da troca iônica apresenta como vantagens: a geração de um efluente de qualidade superior à de outros processos; a remoção seletiva das espécies indesejáveis; o processo e os equipamentos

amplamente testados; a disponibilidade de sistemas automáticos e manuais no mercado; e a possibilidade de utilização para tratamento de grandes e pequenos volumes de efluentes. Já as desvantagens do processo são: os produtos químicos envolvidos no processo de regeneração; os efluentes gerados têm uma concentração relativamente alta de contaminantes e outros compostos; a presença de substâncias orgânicas, microrganismos, partículas em suspensão, outras substâncias etc. pode degradar ou reduzir a capacidade das resinas; e pequenas variações nas características da corrente de alimentação prejudicam o processo (MIERZWA e HESPANHOL, 2005).

(F) Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados são caracterizados pela produção de radicais $\cdot\text{OH}$, espécie química extraordinariamente reativa e que ataca a maioria das moléculas orgânicas. A **Tabela 3.2** apresenta alguns processos oxidativos avançados existentes (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Tabela 3.2 – Os processos oxidativos avançados (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Processos oxidativos avançados	
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$	Fenton-like
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) / \text{UV}$	Foto / Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+} - \text{Oxalato}$	Foto / Fenton – like
$\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{O}_2$	Fotocatálise
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	Peroxidação
O_3 / UV	Oxidação por O_3 / UV
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	Oxidação por $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

COELHO *et al.* (2006) avaliaram a remoção de poluentes orgânicos de água ácida de refinarias de petróleo. Foram utilizados processos como: H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV, fotocatalise, ozonização, Fenton e Foto-Fenton. Apenas os processos de Fenton e Foto-Fenton apresentaram resultados satisfatórios

quando da redução do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) da água ácida. Foi alcançado no processo Foto-Fenton remoções finais máximas de até 87% de COD. Já no processo Fenton foram alcançadas remoções máximas de 27% de COD. Por fim, quando combinados, processo Fenton e Foto-Fenton, alcançaram uma remoção equivalente a 94% de COD.

3.5. Levantamento de Custos e Perspectivas de Aplicação no Brasil

WAGNER (2005) aponta os custos dos sistemas completos dos processos com membrana. Segundo este autor, o custo de instalação de uma planta situa-se entre US\$ 200 e 10.000 por m² de área de membrana instalada, dependendo do tipo de membrana instalada. Dependendo da capacidade do sistema de membrana, os custos de equipamento para filtração com membrana são da ordem de US\$ 1.300-5.300/m³ dia, enquanto os custos operacionais são de US\$ 0,79-3,96/m³ dia de efluente tratado (tecnologias de micro e ultrafiltração).

Com relação aos custos da tecnologia MBR, o preço da membrana de MBR encontra-se em torno de US\$ 50/m², já o custo operacional do sistema MBR pode variar entre US\$ 0,11 e 0,47/m³ de efluente tratado, incluindo todos os custos operacionais (COSTWATER, 2010).

Diversas refinarias da Petrobras estão fazendo opção pelos biorreatores a membrana para o reúso de seus efluentes. A **Tabela 3.3** apresenta as unidades de biorreator a membrana em implantação (SANTIAGO, 2009).

Tabela 3.3 - Unidades de biorreator a membrana em implantação (SANTIAGO, 2009).

Unidade	Descrição	Capacidade (m ³ /h)	Operação
REVAP	Nova ETDI	300	2009
CENPES	Nova ETDI	65	2010
REPAR	Nova ETDI	400	2011

COMPERJ	Novo empreendimento	1100	2012
RNEST	Novo empreendimento	600	2012
REGAP	Novo biológico	750	n.d.
LUBNOR	Nova ETDI	66	n.d.

Nota: n.d.: não disponível

O custo de capital da tecnologia de osmose inversa, no Brasil, é de US\$ 1.454 a 4.483/m³/dia, enquanto o custo operacional é de US\$ 0,12 a 0,37/m³ (OAS, 2010).

De acordo com FRITZMANN *et al.* (2007), no processo de osmose inversa o consumo de energia elétrica situa-se entre 0,4 e 7 kWh/m³ de efluente tratado. Tal consumo médio equivaleria a R\$ 0,139 a 2,433/m³, considerando-se a tarifa industrial média de fornecimento de energia elétrica na região sudeste do Brasil, no ano de 2012 (R\$ 347,66 / MWh) (ANEEL, 2013).

No tratamento de efluentes de refinarias de petróleo visando o reuso, a osmose inversa possui a função de remoção de íons (como, por exemplo, os cloretos), conforme já destacado, sendo tratamento terciário e possuindo como tecnologia concorrente a eletrodialise reversa.

O sistema de eletrodialise reversa possui aplicação promissora para a remoção de íons (por exemplo, cloretos) de efluentes de refinaria de petróleo, conforme já mencionado. A vantagem técnica desta tecnologia é devido à maior continuidade operacional do processo (CENPES, 2004).

Os processos oxidativos avançados podem ser utilizados no tratamento de água ácida de refinarias de petróleo. Água ácida é um efluente específico de refinarias de petróleo contendo compostos levemente biodegradáveis e substâncias tóxicas que impedem o sistema de tratamento de efluente biológico industrial. Água ácida é um efluente industrial que deveria ser segregado e tratado por processos combinados porque apresenta composição

química complexa, contendo óleo emulsificado, fenóis, sulfetos, mercaptanas, amônia, cianetos e outros micropoluentes. A quantidade de água ácida gerada numa refinaria depende de vários fatores, incluindo configuração de processo, tipo e características de óleo processado. Produção típica de água ácida específica em grandes refinarias se situa entre 0,2 e 0,5 m³/t de óleo cru processado (COELHO *et al.* 2006).

A **Tabela 3.4** apresenta num resumo dos custos das tecnologias de membrana, de biorreatores a membrana, de osmose inversa e de eletrodialise reversa, utilizadas no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo visando o reuso.

Tabela 3.4 - Resumo dos custos das tecnologias de membranas, biorreatores a membrana, osmose inversa e eletrodialise reversa (POMBO, 2011).

Tecnologia de Tratamento				
	Membranas (US\$ / m ³ / dia)	MBR	OI (US\$ / m ³ / dia)	EDR
	614 (c.t. = 3785 m ³ /dia)	US\$ 50 / m ² (membrana)	1454 a 4483	R\$ 0,205 / m ³ (*)
Custo	400 (c.t. = 37850 m ³ /dia)	US\$ 0,47 / m ³ (c.o.)	US\$ 0,12 a 0,37 / m ³ (c.o.)	US\$ 0.146 / m ³ (c.o.)

Nota: c.t. - capacidade de tratamento; c.o. - custo operacional; (*) custo de eletricidade para o funcionamento dos eletrodos e bombas.

É importante, também, salientar a importância da troca iônica e dos processos oxidativos avançados. No primeiro caso, foi destacado que a tecnologia é economicamente vantajosa, se comparada com a osmose inversa, no tratamento de baixas concentrações de sal, podendo ser utilizada como um polimento da última em aplicações de reuso em refinarias. A água ácida é um efluente com características específicas e complexas, contendo óleo

emulsificado (alta DQO), fenóis, sulfetos, mercaptanas, e outros poluentes importantes, como já mencionado, necessitando de tratamentos específicos.

CAPÍTULO 4

4. Metodologia do Diagrama de Fontes de Água na Síntese de Redes de Transferência de Massa

Devido ao mencionado nos capítulos anteriores, a atividade de reusar água de forma eficiente é de grande importância na indústria. Contudo, poucas medidas são empregadas para este fim e, quando realizadas, a sistemática utilizada não assegura a reutilização dessas correntes de forma eficiente comprometendo, assim, seu máximo reuso.

Dessa forma, metodologias a fim de reduzir o consumo desse recurso e minimização de seus efluentes são muito estudadas. Diversos trabalhos foram publicados apresentando informações que viabilizaram a minimização do consumo dos recursos hídricos. Metodologias sistemáticas baseadas na tecnologia *Pinch* apresentam bons resultados para sistemas com um e múltiplos contaminantes.

Contudo, muitos procedimentos onde são considerados múltiplos contaminantes, a síntese da rede de efluentes, na maioria dos estudos, ainda é realizada para cada contaminante individualmente. Nestes procedimentos são geradas redes para cada contaminante e as diferentes redes testadas e, assim, analisado seu atendimento às restrições dos outros contaminantes. Nesse sentido, a metodologia do DFA possibilita a realização simultânea para todos os contaminantes presentes na rede de transferência de massa.

Mirre (2007) apresentou uma metodologia, onde foram realizadas extensões dos procedimentos de Castro *et al.* (1999) e Gomes (2002), para realização de práticas de reuso de recursos hídricos pelo uso de ferramentas de integração mássica em processos químicos. Para tal fim, o procedimento algorítmico de DFA foi utilizado onde todos os contaminantes são considerados na mesma rede.

Problema Exemplo

Os procedimentos aqui propostos, para a aplicação da metodologia do DFA para a síntese da rede de equipamentos de transferência de massa, encontram-se baseados em um problema apresentado por Wang e Smith (1994). A seguir, são apresentados na **Tabela 4.1** os dados limites para as correntes de água como: limites de vazão (f_k , em t/h) e respectivas concentrações de entrada e saída ($C_{ik,max}$ e $C_{fk,max}$ em ppm, respectivamente), para as correntes de água deste processo.

Tabela 4.1 – Dados do problema apresentado por Wang e Smith (1994)

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	Δm_k (g/h)
1	45	A	0	15	675
		B	0	400	18.000
		C	0	35	1.575
2	34	A	20	120	3.400
		B	300	12.500	414.800
		C	45	180	4.590
3	56	A	120	220	5.600
		B	20	45	1.400
		C	200	9.500	520.800

No presente problema, são apresentadas 3 operações (dessalgação(1), hidrodessulfurização (2) e dessanilização (3)), e 3 contaminantes alvos (hidrocarbonetos (A), H₂S (B) e sal (C)). Além disso, o valor individual da carga de cada contaminante (Δm) em uma dada operação é obtido pela **Equação 4.1**, que relaciona a vazão (f) e a diferença de concentração entre a entrada e a saída nas operações (ΔC). Quando se considera a situação de máximo reuso,

os valores das concentrações, tanto de entrada (C_{in}) quanto de saída (C_{out}), são máximos, medidos por fatores como limite de solubilidade, por exemplo.

$$\Delta m = f \cdot \Delta C = f \cdot (C_{out} - C_{in}) \quad (4.1)$$

4.1. Opções de Máximo Reuso

Quando são considerados múltiplos componentes, deve-se destacar que a transferência destes ocorre de forma simultânea na corrente de água. Assim, existe a possibilidade de que, ao se analisar as concentrações de um dos contaminante, estas sejam violadas, ou seja, seus limites de concentração de entrada podem não ser atendidos. Dessa forma, é preciso assegurar que todas as taxas mássicas de transferência sejam atendidas.

A relação de transferência de massa nas operações obedecida nas transferências mássicas citadas apresenta-se de forma linear nas operações. Isto é, de acordo com a **Equação 4.2**, um contaminante é transferido na mesma proporção que o outro em uma determinada corrente.

$$\frac{\Delta C_{jk}}{\Delta C_{ik}} = cte \quad (4.2)$$

em que i e j representam os contaminantes, e k, a operação.

Assim, a diferença de concentração do contaminante j na operação k deve ser proporcional a diferença de concentração do contaminante i na mesma operação. Então, tendo definido tais limites, se torna possível a determinação dos limites de concentração dos outros contaminantes na mesma operação.

Para o problema exemplo, aplicando a **Equação (4.2)**, temos as relações de transferência possíveis como mostra a **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Relações de transferência

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

As relações apresentadas na tabela acima devem ser atendidas, em cada operação, mesmo que os valores das concentrações de entrada sejam diferentes pelo uso de fontes externas de água ou mesmo pelo reuso ou regeneração de água.

Para garantir o máximo reuso de água no processo, a definição do contaminante de referência, bem como a operação de referência devem ser realizadas. O contaminante de referência é aquele que apresenta a menor concentração máxima de entrada em várias operações e suas concentrações de saída devem aumentar monotonicamente ao longo das operações. E, a operação de referência é aquela que necessita de água de maior qualidade onde é impossibilitada a reutilização simples. Ainda, o contaminante de referência apresenta concentração máxima de entrada igual à fonte de água externa mais purificada (SALVESKI e BAGAJEWICZ, 2003).

Uma vez definidos contaminante de referência e operação de referência, as outras operações são, então, organizadas a partir desta de modo que a

concentração máxima de saída do contaminante de referencia esteja disposta em ordem crescente.

No presente estudo, o contaminante de referência é o contaminante A e a operação de referencia é a 1, uma vez que apresenta a menor concentração máxima de entrada e concentração máxima de entrada igual à fonte de agua externa mais purificada. Além disso, devido a impossibilidade de reuso de algumas correntes, é necessário deslocar a concentração de entrada dos contaminantes através da relação de transferência linear dos contaminantes (**Equação 4.2**). A **Tabela 4.3** apresenta os valores dos contaminantes B e C comparados com o contaminante de referência.

Tabela 4.3 - Concentrações para os contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (contaminante A é o contaminante de referência).

Contaminantes		Concentrações			
A	0	15	20	120	220
B1	0	400			
C1	0	35			
B2			300	12500	
C2			45	180	
B3				20	45
C3				200	9500

De acordo com os dados apresentado na tabela anterior, o reuso da corrente 1 na operação 2 é inviável uma vez que a concentração máxima de entrada da operação 2 é inferior a concentração máxima de saída da operação 1. Desta forma, o reuso mostra-se inviável uma vez que as concentrações limites são ultrapassadas, sendo necessária a realização do deslocamento das concentrações para que não haja a contaminação de uma corrente com a adição de uma concentração maior de um contaminante.

4.2. Deslocamento das Concentrações

Conforme discutido anteriormente, para a realização dos reusos das correntes, é importante analisar que a saída de uma operação deve ter no máximo a concentração de entrada da candidata para que não ocorra a adição de uma contração maior. Dessa forma, após realizar o deslocamento, as concentrações de saída das operações candidatas são ajustadas viabilizando, assim, seu reuso.

Para o problema sob análise, para a concentração do contaminante A de 15 ppm, encontra-se uma concentração na operação 1, para o contaminante B de 400 ppm e 35 ppm para o contaminante C, isso quando suposto uma alimentação com fonte externa a 0 ppm dos dois contaminantes. Na concentração de 15 ppm é importante ressaltar que a concentração de B é equivalente a 400 ppm, impedindo a utilização dessa corrente na operação 2. Portanto, são necessários ajustes das concentrações de entrada do contaminante A para que seja possível a reutilização para o contaminante B, já que para o contaminante C não há nenhum impedimento.

Desta forma, deve-se descobrir a concentração de A equivalente quando a concentração de B seja 300 ppm na operação 1. Com a relação de transferência de B1 em função de A, o valor correspondente de A é de 11,25 ppm ($(1/0,0375) = (300-0)/(X-0)$, $X = 11,25$ ppm). Da mesma forma, quando se desloca a posição de 300 na operação 2, é forçado o deslocamento simultâneo do valor de saída de B na operação 2, que é de 12500 ppm. Neste caso, para se conhecer o deslocamento correspondente em A, deve-se usar a relação de transferência de B2 em função de A ($(1/0,0082) = (12500-300)/(X-11,25)$, $X = 111,25$ ppm). Determinado este valor, têm-se agora os valores deslocados em relação ao contaminante A. Conforme visto, a estratégia do deslocamento altera os limites de concentração do contaminante de referência, o que influirá na resolução do DFA e, por conseguinte, na configuração do fluxograma gerado, permitindo a prática do reuso entre as correntes.

As suas concentrações são verificadas e as concentrações correspondentes aos contaminantes B e C para cada operação (**Equação 4.2**)

podem ser determinados na **Tabela 4.4**. Os valores entre colchetes foram calculados a partir da **Equação 4.2**

Tabela 4.4 – Validação das concentrações de A, B e C nas operações 1, 2 e 3 ajustados pelo deslocamento (contaminante A é o contaminante de referência).

Contaminantes	Concentrações (ppm)					
A	0	0,75	11,25	15	100,76	111,25
B1	0	[20]	[300]	400		
C 1	0	[1,75]	[26,25]	35		
B2			300	[758]	[11.219]	12.500
C2			45	[50]	[166]	180
B3		20	[20]	[21]	45	
C3		200	[200]	[549]	9.500	

Com isso, é gerada a **Tabela 4.5**, para visualizar os limites de cada contaminante nas operações. Constata-se que o deslocamento promovido para atender às condições de reuso, não interfere na quantidade de contaminante transferido (Δm).

Tabela 4.5 – Validação das concentrações de A, B e C nas operações 1, 2 e 3 ajustados pelo deslocamento (contaminante A é o contaminante de referencia).

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	Δm_k (g/h)
		A	0	15	675
1	45	B	0	400	18.000
		C	0	35	1.575

		A	11,25	111,25	3.400
2	34	B	300	12.500	414.800
		C	45	180	4.590
		A	0,75	100,75	5.600
3	56	B	20	45	1.400
		C	200	9.500	520.800

4.3. Construção do Diagrama de Fontes de Água para Máximo Reuso e Determinação da Concentração Pinch

A partir da construção do DFA, a viabilidade para a síntese da rede de equipamentos de transferência de massa pode ser estabelecida. Com isso, pode ser apresentada a mínima vazão de água limpa necessária para esta rede. Uma vez realizado o DFA, o fluxograma da rede pode ser construído respeitando-se todas as limitações do procedimento.

Inicialmente, o problema é dividido em intervalos de concentrações crescentes, limitados pela fonte de água primária, a saber, fonte externa ($f_{p,k,i}^e$) e as fontes internas de água ($f_{p,k,i}^i$), como pode ser observado no Diagrama de Fontes de Água na **Figura 4.1**. No problema exemplo, existe apenas uma fonte externa, as demais representam fontes internas que foram definidas quando do deslocamento das concentrações anteriormente.

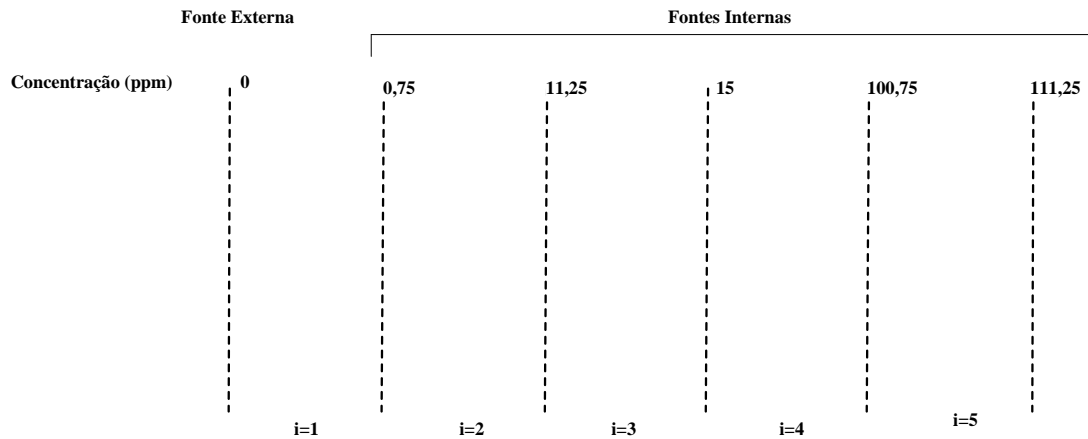


Figura 4.1 – Representação inicial do diagrama de fontes de água.

As operações são representadas neste procedimento na forma de setas em que partem da concentração máxima de entrada para a concentração máximas de saída da referida operação. As vazões limites de cada operação são apresentadas ao lado esquerdo do digrama, conforme a **Figura 4.2**. Ainda, o posicionamento das operações devem ser dispostas, de cima para baixo, de acordo com a ordem crescente das concentrações de entrada, para facilitar a visualização das correntes.

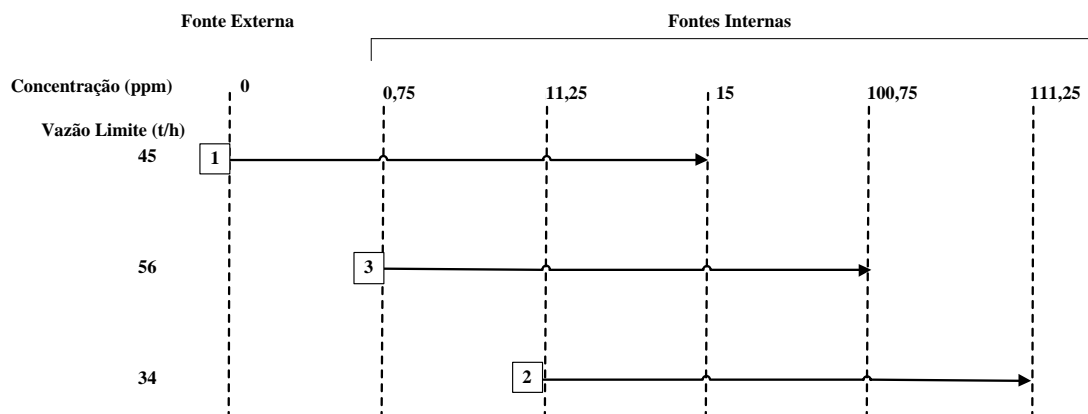


Figura 4.2 – Representação das operações no diagrama de fontes de água.

Ainda, a quantidade de massa transferida em cada processo k , e em cada intervalo i (Δm_{ki}), pode ser definida de acordo com a **Equação 4.3**.

$$\Delta m_{ki} = f_k (C_{fi} - C_{ii}) \quad (4.3)$$

em que C_{fi} é a concentração final do intervalo i , C_{ii} é a concentração inicial do intervalo i , f_k é a vazão mássica limite da corrente k , $k = 1, \dots, N_{op}$ e $i = 1, \dots, N_{int}$. Os resultados obtidos para o presente problema estão apresentados na **Figura 4.3**. Nesta, os respectivos valores de Δm são colocados entre parênteses, sobre as setas, e expressos em kg/h.

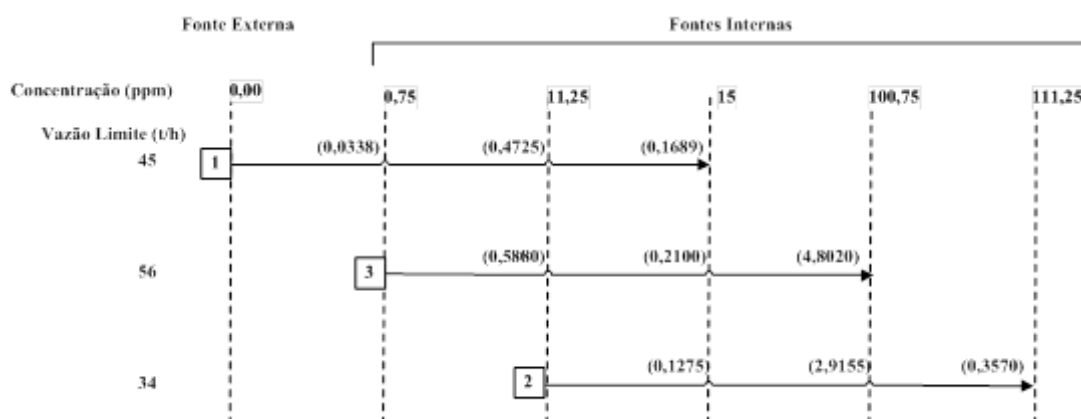


Figura 4.3 – Representação das operações no Diagrama de Fontes de Água.

A garantia da utilização da mínima vazão de água primária se baseia na construção da rede de transferência de massa a partir do intervalo de menor concentração, além de atender duas regras principais.

Regra 1: as fontes externas somente deverão ser usadas na indisponibilidade de fonte interna, tanto em quantidade (vazão) quanto em qualidade (concentração). Na disponibilidade de fontes internas, a prioridade é sempre aquela fonte proveniente 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, o que assegura a não violação das concentrações máximas de entrada e de saída.

O procedimento de alocação de água se inicia pela verificação das fontes de água disponíveis em cada intervalo. Desta forma, no primeiro intervalo (concentrações entre 0,00 e 0,75 ppm), tem-se apenas a operação 1 e disponível somente a fonte de água primária (a 0 ppm). A vazão de água necessária para assimilar o Δm desta operação neste intervalo é obtida pela

expressão $\Delta m = f \cdot \Delta C$, ou seja, $33,750 = f \cdot (0,75 - 0)$, cujo valor de f é equivalente a 45 t/h, isto é, serão utilizados 45,00 t/h de água primária (a 0 ppm).

Já para o segundo intervalo (concentrações entre 0,75 e 11,25 ppm), estão presentes as operações 1 e 3. Têm-se disponíveis 45,00 t/h a 0,75 ppm da operação 1 do intervalo anterior (com prioridade de uso para esta mesma operação), e qualquer vazão da fonte primária (a 0 ppm). Para a operação 1, a carga mássica assimilada é equivalente a 472,500 g/h devido a vazão de 45 t/h proveniente do intervalo anterior [$\Delta m = 45 \cdot (11,25 - 0,75)$], consumindo toda a vazão da corrente 1 deste intervalo. Com isso, resta apenas a água limpa para a operação 3, cuja vazão necessária é de 52,27 t/h [$588,000 = f \cdot (11,25 - 0)$].

No terceiro intervalo (concentrações entre 11,25 e 15,00 ppm), têm-se as três operações do problema. As fontes disponíveis são: 45,00 t/h a 11,25 ppm da operação 1 e 52,27 t/h a 11,25 ppm da operação 3 do intervalo anterior (com prioridade de uso para estas mesmas operações, respectivamente); e qualquer vazão de fonte primária (a 0 ppm). A carga mássica para as operações 1 e 3, assimiladas por suas vazões no intervalo anterior são equivalentes a 168,750 e 196,012 g/h, respectivamente. Restando assim, para a operação 3, uma carga mássica equivalente a 13,998 g/h ($210,000 - 196,012 = 13,998 \text{ g/h}$). Com este valor de Δm remanescente da operação 3, obtém-se a vazão necessária com a fonte disponível para a remoção exigida. Neste caso, só há água limpa disponível, assim a vazão será 0,93 t/h (este valor também pode ser obtido diretamente pela **Equação 4.3**, para fonte externa). Para a operação 2, só há disponível água limpa, cuja vazão requerida equivale a 8,50 t/h ($127,500 = f \cdot (15,00 - 0,00)$).

No quarto intervalo (concentrações entre 15,00 e 100,75 ppm), estão presentes as operações 2 e 3, e disponíveis 45 t/h a 15 ppm da operação 1, 8,5 t/h a 15 ppm da operação 2 (com prioridade de uso para esta mesma operação), e 53,2 t/h ($52,27 \text{ t/h} + 0,93 \text{ t/h}$) a 15 ppm da operação 3 (com prioridade de uso para esta mesma operação), provenientes do intervalo. Calcula-se então o Δm que é removido com a vazão originária do intervalo anterior da operação 2 ($\Delta m = 8,50 \cdot (100,75 - 15,00) = 728,875 \text{ g/h}$). Com

isso, verifica-se que a carga mássica restante a assimilar seria de 2186,625 g/h (= 2915,500 – 728,88), cuja vazão necessária da fonte disponível de 45 t/h a 15 ppm (operação 1) será de 25,50 t/h [$2186,625 = f \cdot (100,75 - 15,00)$]. Para a operação 3, o Δm removido com a vazão do intervalo anterior de 53,20 t/h, é de 4561,900 g/h. Faltam, então, 240,100 g/h (= 4802,00 – 4561,009), cuja vazão necessária a 15,00 ppm (vindos do restante da saída da operação 1) será de 2,80 t/h.

No quinto intervalo (concentrações entre 100,75 e 111,75 ppm), só está presente a operação 2. Já as fontes disponíveis são: 16,70 t/h [= 45,00 (total disponível da saída da operação 1) – 25,50 (destinados a operação 2) – 2,80 (destinados a operação 3)] a 15 ppm da operação 1, 34,00 t/h (= 25,05 + 8,50) a 100,75 ppm da operação 2 do intervalo anterior (prioritária), e 56,00 t/h (= 53,20 + 2,80) a 100,75 ppm, provenientes da saída da operação 3. A prioridade para o emprego de reuso é sempre atribuída à fonte de água mais contaminada, ou seja, a de 100,75 ppm. Entretanto, a vazão de 34,00 t/h que chega da operação 3 do intervalo anterior já é suficiente para o Δm requerido. Deste modo, está concluído o procedimento de alocação de água através do diagrama de fontes de água, para este caso.

A próxima etapa é somar as vazões em cada intervalo, identificando o ponto em que ocorre a diminuição de vazão para estabelecer o *pinch* e, deste modo, gerar o fluxograma correspondente deste processo. A estrutura final do DFA, com a indicação das possibilidades de reuso das correntes, está representada na **Figura 4.4**.

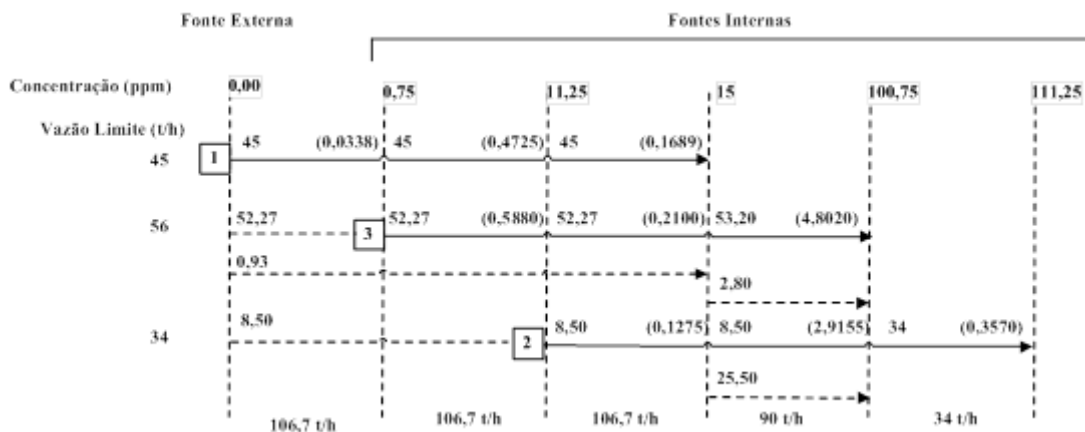


Figura 4.4 – Estrutura do DFA, elaborado com base no contaminante A como referência.

De maneira, relativamente simples, a concentração *pinch* pode ser determinada através do diagrama de fontes de água, sendo esta a concentração onde ocorre redução da quantidade de água utilizada em um determinado intervalo. No presente problema, ao passo que ocorre uma redução desta quantidade do intervalo 3 para o 4, 106,7 t/h para 90 t/h, a concentração *pinch* é de 15 ppm.

4.4. A Geração Simultânea de Fluxogramas a partir do DFA

Após a realização do procedimento do DFA, o fluxograma do processo para o caso de máximo reuso é gerado considerando o reuso das correntes como definidas no DFA. Com os resultados obtidos para o exemplo apresentado, a Rede de Transferência de Massa (RTM) sintetizada para o mínimo consumo de água primária é mostrada na **Figura 4.5**.

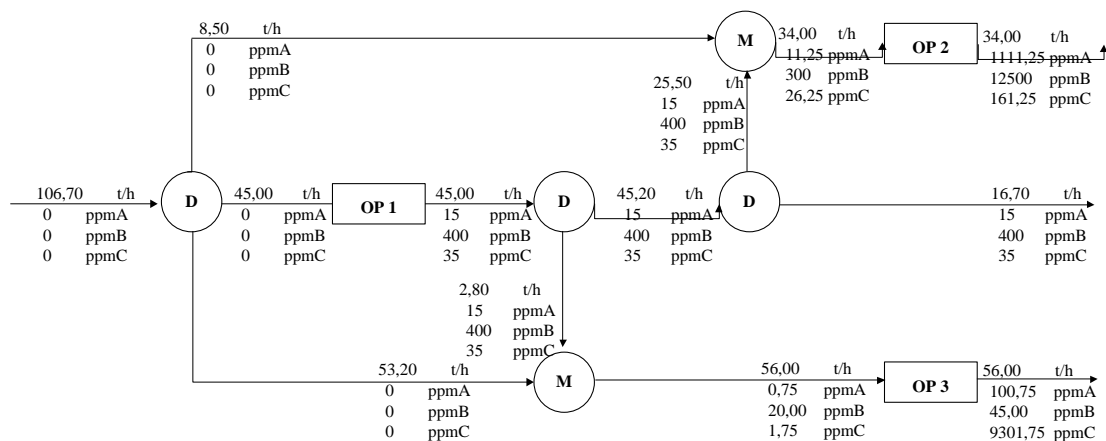


Figura 4.5 – Rede de transferência de massa para o máximo reuso – referência: contaminante A e operação 1.

Com a rede montada, é necessário verificar se todas as restrições de concentração e de taxa de transferência de massa são satisfeitas, para todas as correntes, nas operações 1, 2 e 3. Neste caso, estas restrições são atendidas. Em caso contrário, deveriam ser recalculadas as vazões necessárias para não violar as concentrações máximas, a partir da consideração dos Δm 's estabelecidos.

A presente metodologia para o caso de máximo reuso define a mínima vazão de água limpa necessária, que é afetada pela configuração da rede para atender às restrições, dependendo do contaminante de referência adotado.

É importante destacar a inferência de regras evolutivas para redes com violação da concentração máxima, onde se faz necessário:

(1) reduzir a vazão da corrente de maior concentração dos contaminantes que é reusada na operação cuja concentração máxima de entrada foi violada; e

(2) deslocar (transferir) a vazão da corrente de entrada que está em concentração menor de contaminantes que a “concentração máxima” de entrada para a operação onde é reusada, reduzindo sua vazão em outra operação que ainda não atingiu a concentração máxima de entrada (MIRRE, 2007).

Estas regras tornam-se mecanismos importantes para o auxílio da obtenção de uma solução a mais próxima possível da ótima partindo de uma solução alcançada com o DFA, dispensando a necessidade de se adotar programação matemática para, ao menos, resolver todo o problema de síntese. Com isso, pode-se buscar soluções mais aprimoradas sem incorrer na problemática do esforço resultante de implementação computacional (MIRRE, 2007).

4.5. DFA com Regeneração Diferenciada – Regenerador para Concentração de Entrada Mínima (CEM) com Mínima Vazão de Água Limpa

O método heurístico algorítmico proposto acima será aplicado para síntese do processo com mínimo consumo de água através de regeneração e reuso e através de regeneração e reciclo visando: (i) síntese do fluxograma com mínimo consumo de água e, (ii) especificação da eficiência dos regeneradores.

Nesta etapa, após a construção do DFA para o caso de máximo reuso e a determinação da concentração *pinch*, é necessária a determinação da menor concentração de entrada máxima baseado no critério de escolha da concentração de saída de água regenerada abaixo da concentração *pinch*. Para o presente problema, conforme definido anteriormente, a concentração *pinch* equivale a 15,00 ppm e a concentração para regeneração, conforme mencionado acima, equivale a 0,75 ppm.

Esse critério tem por objetivo a não violação dos limites de concentração máxima de entrada de cada operação e garantir o mínimo consumo de água limpa. Assim, a meta de eficiência do regenerador é calculada a partir da concentração de saída da operação (concentração igual ou maior à *pinch*) e de entrada máxima das operações. A meta de concentração para regeneração é atingir a menor concentração de entrada das operações diferente de zero. Caso a vazão regenerada seja toda utilizada, regenerar a próxima operação, com prioridade para aquela com a concentração de saída acima e mais próxima a da operação regenerada anteriormente (DELGADO, 2008).

Note que neste DFA são consideradas apenas as concentrações do contaminante de referência, e a meta de eficiência estimada para o contaminante de referência não será a mesma para os outros contaminantes apesar da relação de transferência linear utilizada para considerar a transferência simultânea destes. Estas metas de eficiência devem ser consideradas como a taxa de remoção mínima do contaminante com a finalidade do reuso da corrente de efluente. Pois as eficiências reais dos tratamentos para cada contaminante são especificadas e devem portanto ser maiores ou iguais aos valores obtidos como meta a partir do DFA. As técnicas de tratamento que serão posteriormente selecionadas como viáveis possuem eficiência e aplicações específicas para determinados contaminantes, caracterizando a regeneração diferenciada dos mesmos.

4.5.1. DFA com Regeneração e Reuso

Para a síntese do DFA com regeneração e reuso, a vazão de água regenerada é limitada pelas operações onde as correntes serão regeneradas. Como no caso de máximo reuso, o procedimento de alocação de água se inicia pela verificação das fontes de água disponíveis em cada intervalo.

Desta forma, no primeiro intervalo (concentrações entre 0,00 e 0,75 ppm), tem-se apenas a operação 1 e disponível somente a fonte de água primária (a 0 ppm). A vazão de água necessária para assimilar o Δm desta operação neste intervalo é obtida pela expressão $\Delta m = f \cdot \Delta C$, ou seja, $33,750 = f \cdot (0,75 - 0,00)$, cujo valor da vazão é equivalente a 45,00 t/h, isto é, serão utilizados 45,00 t/h de água primária (a 0 ppm).

Já para o segundo intervalo (concentrações entre 0,75 e 11,25 ppm), estão presentes as operações 1 e 3. Têm-se disponíveis 45,00 t/h a 0,75 ppm da operação 1 do intervalo anterior (com prioridade de uso para esta mesma operação), e qualquer vazão da fonte primária (a 0 ppm). Para a operação 1, a carga mássica assimilada é equivalente a 472,500 g/h devido a vazão de 45,00 t/h proveniente do intervalo 1 [$\Delta m = 45 \cdot (11,25 - 0,75)$], consumindo toda a vazão da corrente 1 no primeiro intervalo. Com isso, resta apenas a água limpa para a operação 3, cuja vazão necessária será de 52,27 t/h [$588,000 = f \cdot (11,25 - 0,00)$].

No terceiro intervalo (concentrações entre 11,25 e 15,00 ppm), têm-se as três operações do problema. As fontes disponíveis são: 45,00 t/h a 11,25 ppm da operação 1 e 52,27 t/h a 11,25 ppm da operação 3 do intervalo anterior (com prioridade de uso para estas mesmas operações, respectivamente), qualquer vazão de fonte primária (0 ppm) e 45,00 t/h a 0,75 ppm da corrente 1 regenerada. As cargas mássicas para as operações 1 e 3, assimiladas por suas vazões no intervalo anterior são equivalentes a 168,750 e 196,000 g/h, respectivamente. Restando assim, para a operação 3, uma carga mássica equivalente a 14,000 g/h ($210 - 196 = 14 \text{ g/h}$). Com este valor de Δm remanescente da operação 3, obtém-se a vazão necessária com a fonte disponível para a remoção exigida. Neste caso, existe água limpa disponível e vazão regenerada da operação 1 (esta não pode ser reusada somente para a operação 1), assim a vazão será 0,98 t/h. Para a operação 2, pode ser utilizada

a vazão regenerada da operação 1, cuja vazão requerida equivale a 8,95 t/h ($127,500 = f \cdot (15,00 - 0,75)$).

No quarto intervalo, estão presentes as operações 2 e 3, e disponíveis 35,07 t/h ($45 \text{ t/h} - 0,98 \text{ t/h} - 8,95 \text{ t/h}$) a 0,75 ppm da operação 1 regenerada, 8,95 t/h da operação 2 e 53,25 t/h ($52,27 \text{ t/h} + 0,98 \text{ t/h}$) da operação 3 a 15 ppm, provenientes do intervalo anterior (mas com prioridade de uso para estas mesmas operações, respectivamente) e 55,61 t/h ($= 53,25 + 2,63$) a 0,75 ppm provenientes da saída da operação 3 regenerada, se necessário (caso a outra vazão regenerada não seja suficiente). Calcula-se então o Δm que é removido com a vazão originária do intervalo anterior da operação 2 ($\Delta m = 8,95 \cdot (100,75 - 15,00) = 767,237 \text{ g/h}$). Com isso, verifica-se que a carga mássica restante a assimilar seria de 2148,263 g/h ($= 2915,500 - 767,237$), cuja vazão necessária da fonte disponível de 35,07 t/h a 0,75 ppm (operação 1 regenerada) será de 21,48 t/h [$2148,263 = f \cdot (100,75 - 0,75)$]. Para a operação 3, o Δm removido com a vazão do intervalo anterior de 53,25 t/h, será de 4566,112 g/h. Faltam, então, 235,888 g/h ($= 4802,000 - 4566,112$), cuja vazão necessária a 0,75 ppm (oriunda do restante da saída da operação 1 regenerada) será de 2,36 t/h.

No quinto intervalo (concentrações entre 100,75 e 111,75 ppm), só está presente a operação 2. Já as fontes disponíveis são: 11,23 t/h [$= 35,07$ (total disponível da saída da operação 1 regenerada restante) $- 21,48$ (destinados a operação 2) $- 2,36$ (destinados a operação 3)] a 0,75 ppm da operação 1, 30,43 t/h ($= 21,48 + 8,95$) a 100,75 ppm da operação 2 do intervalo anterior (prioritária), e 55,61 t/h ($= 53,25 + 2,63$) a 0,75 ppm provenientes da saída da operação 3 regenerada, se necessário (caso a outra vazão regenerada não seja suficiente). A vazão de 30,43 t/h que chega da operação 3 do intervalo anterior não é suficiente para o Δm requerido. Portanto, uma vazão adicional da operação 1 regenerada equivalente a 0,34 t/h para suprir a carga mássica restante de 37,485 g/h. Deste modo, está concluído o procedimento de alocação de água através do diagrama de fontes de água para o caso de regeneração e reuso, o qual pode ser observado na **Figura 4.6**.

Conforme pode ser observado abaixo, apenas a corrente 1 foi regenerada para ser reusada. Contudo, o reuso dessa corrente pode ser feito de maneira diferente, com a regeneração parcial da corrente a 0,75 ppm devido ao reuso desta a 15,00 ppm a partir do intervalo 4. O diagrama de fontes de água para o caso de regeneração e reuso sendo apenas parte da corrente da operação 1 regenerada pode ser observado na **Figura 4.7**.

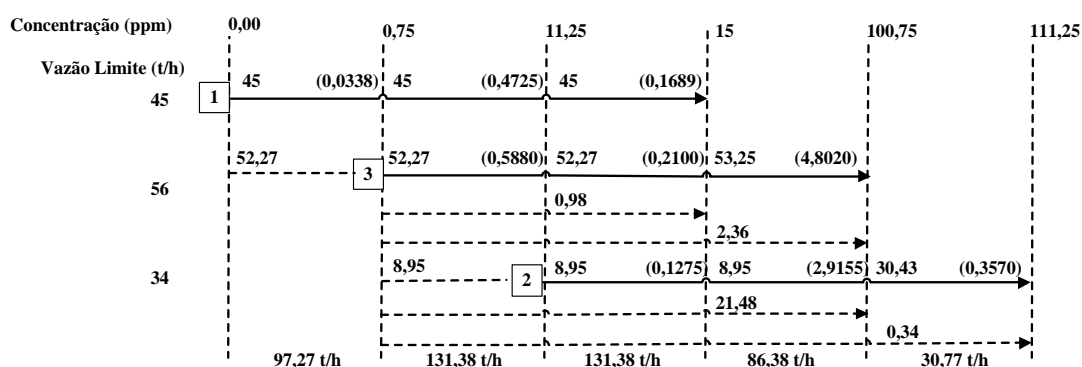


Figura 4.6 - Estrutura do DFA com regeneração e reuso, elaborado com base no contaminante A como referência.

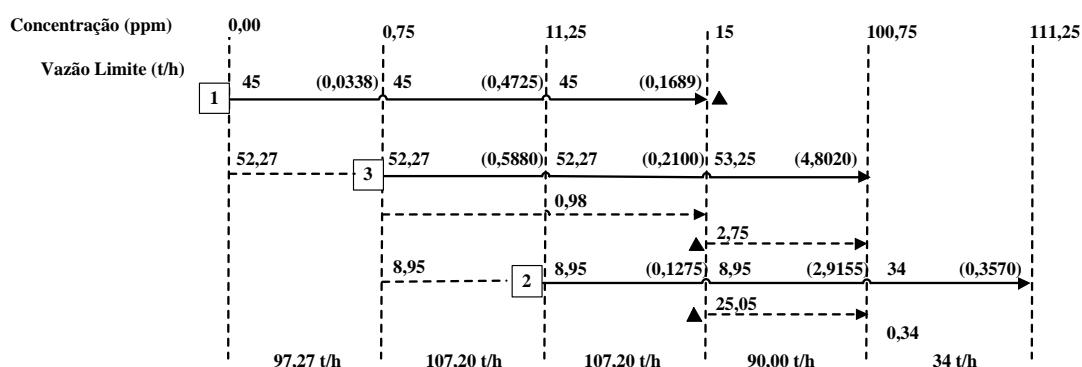


Figura 4.7 - Estrutura do DFA com regeneração e reuso sendo apenas parte da vazão da operação 1 regenerada, elaborado com base no contaminante A como referência.

Após a realização do DFA para os dois casos mencionados acima se tornam viáveis a construção dos fluxogramas dos mesmos, a saber: DFA's para regeneração e reuso (**Figura 4.8**) e regeneração e reuso parcial da operação 1 regenerada (**Figura 4.9**). Uma vez construídos os fluxogramas,

assim como no caso de máximo reuso, deve-se avaliar se as concentrações estão em conformidade com seus limites estabelecidos anteriormente.

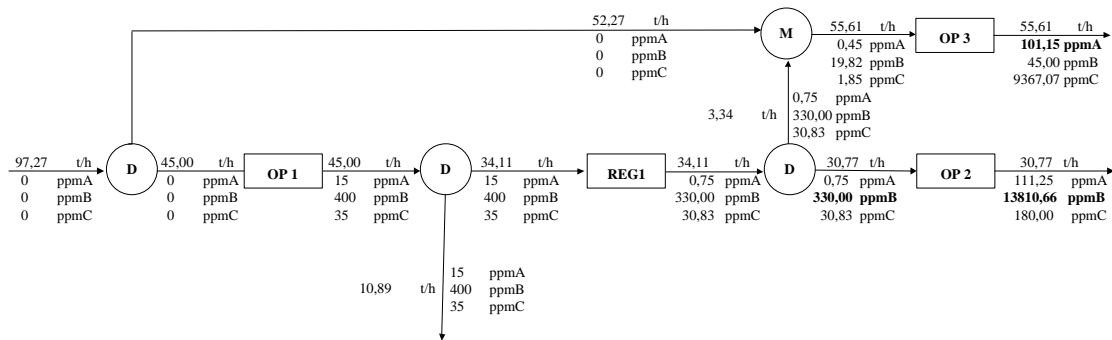


Figura 4.8 – Rede de transferência de massa para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 1).

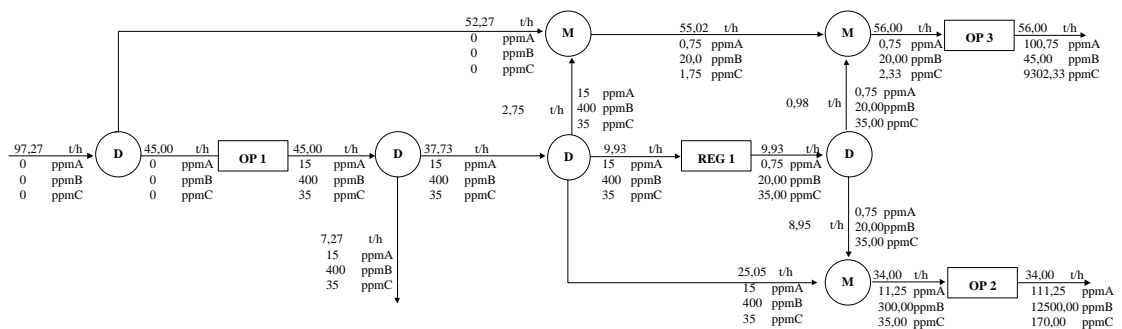


Figura 4.9 – Rede de transferência de massa para regeneração e reuso parcial – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 2).

Caso não ocorram conformidades entre as concentrações no fluxograma, isto é, a presença de extrapolações nas concentrações máximas de entrada e saída especificadas no problema original, avaliar a necessidade de adicionar novo regenerador para o(s) contaminante(s) fora das especificações ou então ajustar a vazão de água limpa para satisfazer o critério de máxima concentração de entrada e saída. Embora o custo de investimento aumente com a inclusão de novos regeneradores, o custo operacional no tratamento final de efluentes é simultaneamente reduzido, pois o reuso e o reciclo do efluente tratado reduz a vazão de efluente final.

A partir das concentrações ajustadas, devido ao problema de violação mencionado no paragrafo anterior, se for o caso, um novo fluxograma deve ser construído incluindo novos regeneradores e/ou ajustes de vazões, o que for necessário.

Para estes dois casos, apenas para o primeiro foi necessário o ajuste devido a violação supracitada. Os valores violados estão representados em **negrito** na **Figura 4.8**. Assim, o fluxograma para regeneração e reuso com os ajustes de vazão necessários pode ser encontrado na **Figura 4.10**.

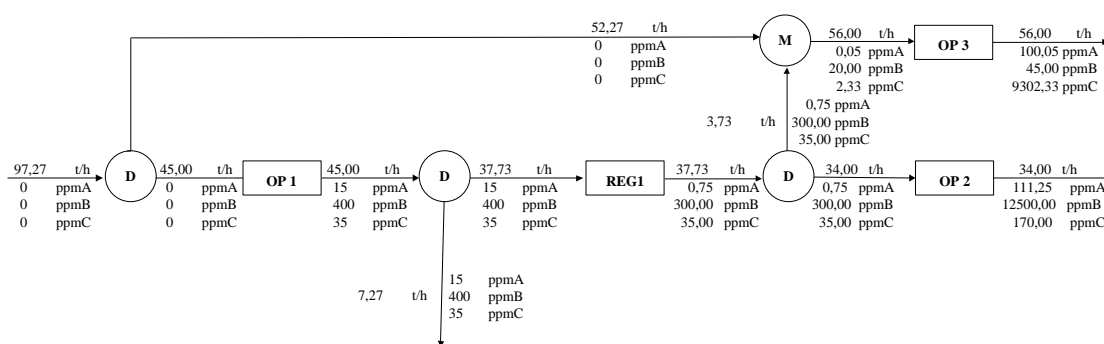


Figura 4.10 - Rede de transferência de massa ajustada para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1 (cenário 1).

4.5.2. DFA com Regeneração e Reciclo

Para a síntese do DFA com regeneração e reciclo, a vazão de água regenerada é ilimitada. Como no caso anterior, o procedimento de alocação de água se inicia pela verificação das fontes de água disponíveis em cada intervalo. Além de serem propostos dois casos como realizado anteriormente, o primeiro com prioridade para reciclo baseado na utilização de toda água regenerada e o segundo assumindo o reuso sem a regeneração.

Desta forma, no primeiro intervalo (concentrações entre 0,00 e 0,75 ppm), tem-se apenas a operação 1 e disponível somente a fonte de água primária (a 0 ppm). A vazão de água necessária para assimilar o Δm desta operação neste intervalo é obtida pela expressão $\Delta m = f \cdot \Delta C$, ou seja, $33,750 = f \cdot (0,75 - 0,00)$, cujo valor de f é equivalente a 45 t/h, isto é, serão utilizados 45,00 t/h de água primária (a 0 ppm).

Já para o segundo intervalo (concentrações entre 0,75 e 11,25 ppm), estão presentes as operações 1 e 3. Têm-se disponíveis 45,00 t/h a 0,75 ppm da operação 1 do intervalo anterior (com prioridade de uso para esta mesma operação), qualquer vazão da fonte primária (a 0 ppm) e qualquer vazão da fonte regenerada (a 0,75 ppm). Para a operação 1, a carga mássica assimilada é equivalente a 472,500 g/h devido a vazão de 45,00 t/h proveniente do intervalo 1 [$\Delta m = 45 \cdot (11,25 - 0,75)$], consumindo toda a vazão da corrente 1 no primeiro intervalo. Com isso, resta a água limpa e regenerada para a operação 3, cuja vazão necessária será de 56,00 t/h [$588,000 = f \cdot (11,25 - 0,75)$] da vazão da operação 1 regenerada.

No terceiro intervalo (concentrações entre 11,25 e 15,00 ppm), têm-se as três operações do problema. As fontes disponíveis são: 45,00 t/h a 11,25 ppm da operação 1 e 56,00 t/h a 11,25 ppm da operação 3 do intervalo anterior (com prioridade de uso para estas mesmas operações, respectivamente); qualquer vazão de água limpa (0 ppm) e regenerada (a 0,75 ppm). A carga mássica para as operações 1 e 3, assimiladas por suas vazões no intervalo anterior são equivalentes a 168,750 e 210,000 g/h, respectivamente. Para a operação 2, há disponível água limpa e regenerada, cuja vazão requerida equivale a 8,95 t/h ($127,5 = f \cdot (15 - 0,75)$) da vazão regenerada.

No quarto intervalo, estão presentes as operações 2 e 3, e disponíveis 45 t/h a 15 ppm da operação 1, 8,5 t/h a 15 ppm da operação 2 e 56 t/h a 15 ppm da operação 3 (com prioridade de uso para estas mesmas operações, respectivamente) e qualquer vazão de água limpa e regenerada. Calcula-se então o Δm que é removido com a vazão originária do intervalo anterior das operações 2 e 3, respectivamente 4802,000 g/h e 767,240 g/h. Com isso, verifica-se que a carga mássica restante a assimilar é de 2148,260 g/h ($= 2915,500 - 767,240$), cuja vazão necessária da fonte regenerada é de 21,48 t/h [$2148,260 = f \cdot (100,75 - 0,75)$].

No quinto intervalo, só está presente a operação 2. Já as fontes disponíveis são: 45 t/h a 15 ppm da operação 1, 30,43 t/h ($= 21,48 + 8,5$) a 100,75 ppm da operação 2 do intervalo anterior (prioritária), e 56 t/h a 100,75

ppm, provenientes da saída da operação 3. A vazão de 30,43 t/h que chega da operação 3 do intervalo anterior não é suficiente para o Δm requerido. Portanto, uma vazão adicional da fonte regenerada equivalente a 0,34 t/h para suprir a carga mássica restante de 37,480 g/h. Deste modo, está concluído o procedimento de alocação de água através do diagrama de fontes de água para o caso de regeneração e reciclo, o qual pode ser observado na **Figura 4.11**.

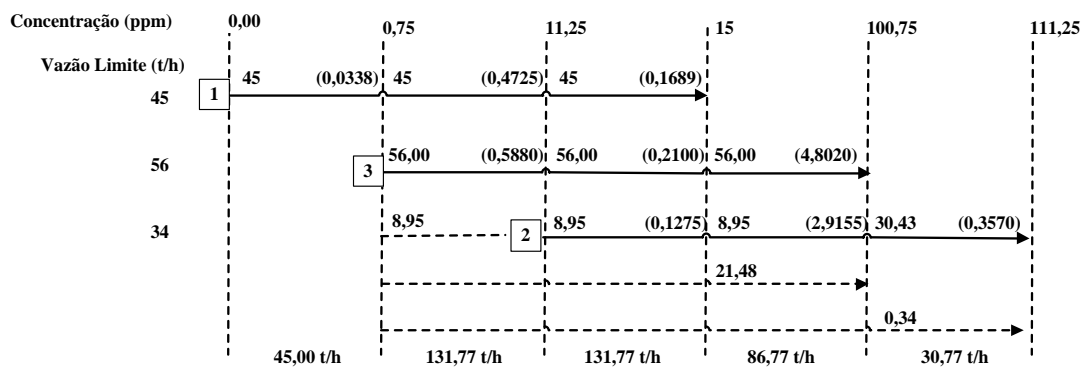


Figura 4.11 - Estrutura do DFA com regeneração e reciclo, elaborado com base no contaminante A como referência.

Após a realização do DFA para o caso mencionado acima se torna viável a construção do fluxograma para regeneração e reciclo (**Figura 4.11**). Uma vez construídos o fluxograma, assim como no caso de máximo reuso, deve-se avaliar se as concentrações estão em conformidade com seus limites estabelecidos anteriormente.

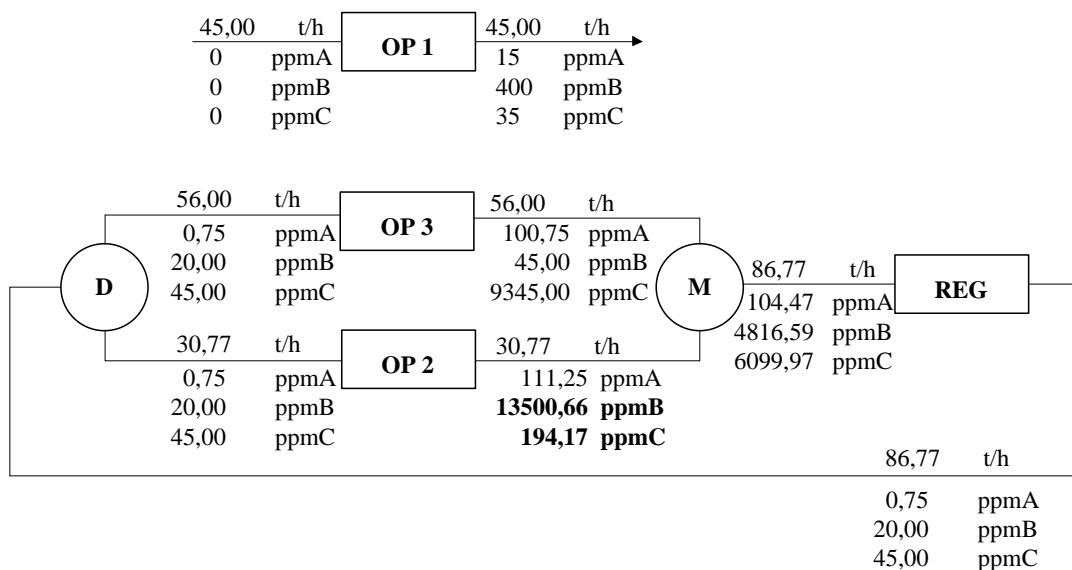


Figura 4.12 – Rede de transferência de massa para regeneração e reciclo – referência: contaminante A e operação 1.

Caso não ocorram conformidades entre as concentrações no fluxograma, isto é, a presença de extrapolações nas concentrações máximas de entrada e saída especificadas no problema original, avaliar a necessidade de adicionar novo regenerador para o(s) contaminante(s) fora das especificações ou então ajustar a vazão de água limpa para satisfazer o critério de máxima concentração de entrada e saída. Embora o custo de investimento aumente com a inclusão de novos regeneradores, o custo operacional no tratamento final de efluentes é simultaneamente reduzido, pois o reuso e o reciclo do efluente tratado reduz a vazão de efluente final.

Assim, foi necessário o ajuste devido a violação supracitada. Os valores violados estão representados em negrito na **Figura 4.12**. Assim, o fluxograma para regeneração e reuso com os ajustes de vazão necessários pode ser encontrado na **Figura 4.13**.

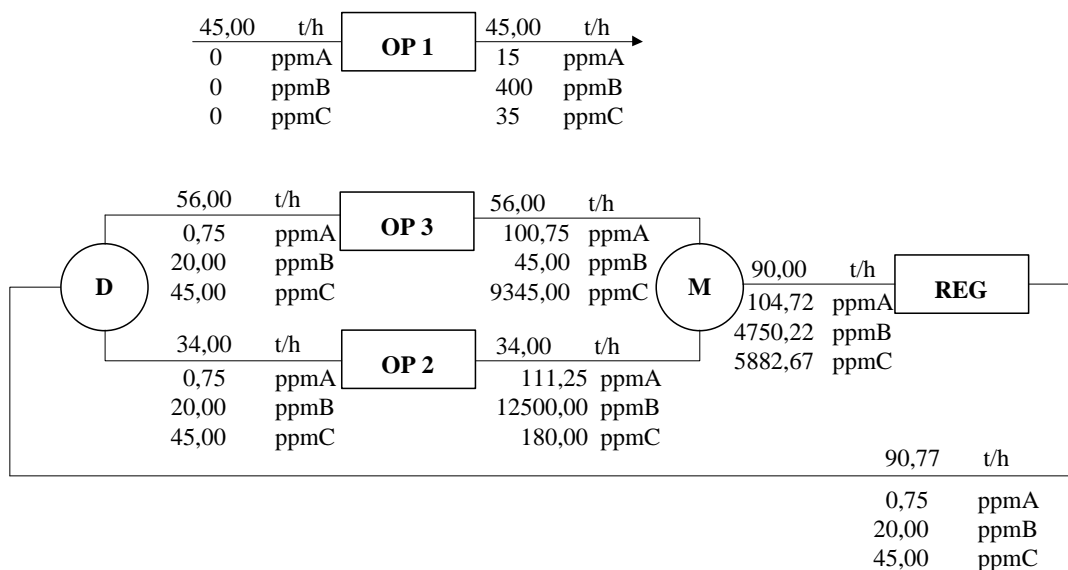


Figura 4.13 - Rede de transferência de massa ajustada para regeneração e reuso – referência: contaminante A e operação 1.

4.5.3. Determinação da Eficiência de Remoção de um Contaminante e Técnicas de Tratamento

Uma vez construídos os fluxogramas para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo, deve-se determinar a eficiência desse(s) novo(s) processo(s) de regeneração de modo que a transferência na operação seja viabilizada com as concentrações especificadas. Assim, com todas as concentrações conhecidas, deve-se determinar a eficiência de regeneração dos contaminantes, usando a expressão de definição da eficiência de remoção conforme **Equação 4.4**:

$$\%RR = \frac{C_{ER} - C_{ENTj}}{C_{ER}} \times 100 \quad (4.4)$$

em que C_{ER} é a concentração do efluente que será reusado, C_{ENTj} é a concentração máxima do contaminante j admitida na entrada da operação onde haverá o reuso e RR é a meta de eficiência do regenerador. As metas para as eficiências das remoções para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo podem ser observados na **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6 – Meta da eficiência das remoções para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Regeneração e Reuso

Cenário 1	Cenário 2
Regenerador 1	Regenerador 1
$\%RR(A) = \frac{15,00 - 0,75}{15,00} \times 100 = 95,00\%$	$\%RR(A) = \frac{15,00 - 0,75}{15,00} \times 100 = 95,00\%$
$\%RR(B) = \frac{400,00 - 300,00}{400,00} \times 100 = 25,00\%$	$\%RR(B) = \frac{400,00 - 20,00}{400,00} \times 100 = 95,00\%$

Regeneração e Reciclo

Cenário Único

$$\%RR(A) = \frac{104,72 - 0,75}{104,72} \times 100 = 99,28\%$$

$$\%RR(B) = \frac{4750,22 - 20,00}{4750,22} \times 100 = 99,56\%$$

$$\%RR(C) = \frac{5882,67 - 45,00}{5882,67} \times 100 = 99,24\%$$

Após a determinação da meta da eficiência dos regeneradores, deve-se verificar na **Tabela 4.7**, dentre os processos de tratamento viáveis, a possibilidade de atender a eficiência estimada para os contaminantes. Assim, é necessária a criação de uma lista de técnicas de separação viáveis para cada contaminante, ou seja, com eficiência próxima aos valores estimados. Como os contaminantes são: hidrocarbonetos (A), H₂S (B) e sais (C) serão considerados DBO como hidrocarbonetos (A) e sólidos suspensos totais (SST) como sais (C). Tal consideração consiste na inexistência de dados a respeito da eficiência da remoção de hidrocarbonetos e sais. Dessa forma, como hidrocarbonetos são material orgânico cuja concentração pode ser medida pela DBO, tal contaminante pode ter sua carga calculada pela DBO com a finalidade de ser submetido a tratamento de efluentes para remoção de carga orgânica. Para os

sais, devido a ausência de descrição de suas características, esses foram considerados como sólidos suspensos totais a fim de facilitar a seleção do processo de tratamento do efluente.

Tabela 4.7 – Técnicas de tratamento e suas eficiências (DELGADO, 2003).

CONTAMINANTE	REGENERAÇÃO	INTERFERENTES	EFICIÊNCIA	CUSTO
DBO	tratamento biológico	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	90%	\$0,0106 a \$0,1321/m ³ (<1000mg/L DBO) \$0,2642/m ³ (>5000mg/L DBO)
	Adsorção	sólidos suspensos, óleos e graxas (pré remoção com filtração)	30 a 60%	N/D
	osmose inversa	sólidos suspensos, pré-filtração, pH, inibidor corrosão	90%	\$0,0079 a \$0,5283/m ³ efluente tratado
	troca iônica	usado somente para polimento até 2500 mg/L. Requer pré tratamento para remover sólidos suspensos ou óleos e graxas	20 a 80%	\$0,066 a mais de \$0,2642/m ³ efluente tratado
	oxidação química (ozônio)	pH, ferro e alcalinidade	> 80%	\$0,0528 a \$2,6417/m ³ efluente tratado
H₂S, NH₃, Mercaptans	tratamento biológico	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	90%	\$0,0106 a \$0,1321/m ³ (<1000mg/L DBO) \$0,2642/m ³ (>5000mg/L DBO)
	extração com solvente	vazão limite 50 gal/min, sólidos suspensos		0,2642 a \$2,6417/m ³ efluente tratado
	oxidação química	pH, ferro e alcalinidade	> 80%	\$0,0528 a \$2,6417/m ³ efluente tratado
	stripping	sólidos suspensos (pré filtração), vazão efluente e gás, T efluente e gás	>95%	\$0,0106 a \$0,0660/m ³ efluente tratado
SST	flotação	N/D	>70%	\$0,0053 a \$ 0.0264/m ³ efluente tratado
	tratamento biológico	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD		N/D
	filtro biológico	sólidos suspensos >100 mg/L ou óleos e graxas >25%, pretratar	90 a 99%	\$0,0053 a \$ 0.0264/m ³ efluente tratado
	coag-flocul-sedimentação	N/D	10 a 50%	\$0,0132 a \$0,1321/m ³ efluente tratado

Dessa forma, os processos de regeneração viáveis para remoção dos contaminantes A, B e C são mostrados na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes A, B e C.

CONTAMINANTE	REGENERAÇÃO	EFICIÊNCIA
A	Oxidação química	>80%
B	Oxidação química	>80%
C	Flotação	>70%

4.6. Custos das Propostas de Regeneração e Reuso em Relação a Regeneração e Reciclo

No que tange minimização da captação de água limpa, de descarte de efluentes, da carga de contaminantes do efluente final, ou a minimização do efluente destinado ao tratamento envolvendo sistemas de gerenciamento hídrico são, esses, critérios de imensa importância quando da tomada de decisão visando a modificação de um determinado projeto em unidades consumidoras de água. Motivados por essas características, critérios econômicos são levados em consideração a fim de mensurar a viabilidade econômica de tal reestruturação da unidade em questão, bem como nortear a seleção técnica ou mesmo decidir sobre a continuidade das análises subsequentes de uma determinada proposta.

Para os dois cenários de regeneração e reuso, são comparados os custos totais para avaliação econômica e definição do melhor algorítmico, sendo escolhido o menos custoso. Como neste caso pode ser usada a oxidação química para tratamento de ambos os contaminantes, a saber contaminantes A e B, será apenas considerada uma vazão de tratamento para cálculo do custo de tratamento.

Já para regeneração e reciclo encontra-se apenas um cenário para avaliação dos custos. Além da oxidação química utilizada anteriormente, é necessário a utilização de um equipamento para a realização da flotação afim de regenerar o contaminante C.

A **Tabela 4.9** apresenta os custos do tratamento de efluentes mencionados acima.

Tabela 4.9 – Custo da regeneração de contaminantes.

Regeneração e Reuso (Cenários 1 e 2, respectivamente)							
Cenário	Vazão Captada (t/h)	Custo (\$/h)*	Vazão Regenerada (t/h)	Custo Efluente regenerado (\$/h)		Custo Total (\$/h)	
				Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
1	97,27	9,7270	37,73	1,9921	99,6713	11,7191	109,3983
2	97,27	9,7270	9,93	0,5243	26,2321	10,2513	35,9591
Regeneração e Reciclo (Cenário Único)							
	-	-	90,00	5,2290	240,1290	5,2290	240,1290

Nota: Custo vazão captada 0,1000 \$/t

Analisando a tabela acima, pode-se verificar que para o caso de regeneração e reuso, o caso mais econômico consiste no segundo onde ocorreu regeneração parcial da corrente reutilizada.

Quando comparados os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo, é notório que a diminuição da captação de fonte primária influencia no custo final, uma vez que o caso de regeneração e reciclo apresentou o menor custo de operação, associado a menor captação de água.

CAPÍTULO 5

5. Resultados e Discussões

No presente capítulo, serão aplicados os conceitos do procedimento algorítmico do DFA discutidos no capítulo anterior, bem como a discussão dos resultados obtidos. Isso, objetivando o máximo reuso das correntes de cada etapa do processo podendo, assim, reduzir o montante de efluentes despejados em recursos hídricos após a etapa de tratamentos de efluentes (ETE). Ainda serão aplicados algorítmicos para realização de regeneração e reuso, bem como regeneração e reciclo.

O estudo de caso realizado tem como base dados da literatura de uma refinaria de petróleo, os quais recursos hídricos são empregados como fonte de abastecimento de água industrial. Além disto, é aplicada uma nova etapa no tratamento, típica deste setor industrial, visando o melhor aproveitamento hídrico do processo.

5.1. Definição do Estudo de Caso

No presente estudo de caso, é realizado um *retrofit* de uma refinaria, abordado por Huang *et al.* (1999), e adaptado por Ullmer *et al.* (2005) para a síntese de processos regenerativos, sendo, dessa fora, seus dados utilizados.

Serão abordadas três situações, a primeira considerando o problema de máximo reuso realizado por Mirre (2007), uma segunda realizando regeneração e reuso e uma terceira realizando regeneração e reciclo. Conforme demonstrado no capítulo 4, a etapa onde será considerada regeneração e reuso será realizada de modo a reutilizar correntes regeneradas e correntes sem processo de regeneração.

Neste trabalho, são considerados três contaminantes presente nas correntes aquosas, as saber: sais, orgânicos e H₂S. As fontes externas de água da refinaria são disponibilizadas em dois graus distintos de qualidade: fresca (AF) e purificada (AP), além da corrente proveniente do dreno de óleo

cru (TQ). As vazões infinitas de AF e AP demonstram a disponibilidade desses recursos, havendo apenas os custos relacionadas a tais fontes. Na **Tabela 5.1** são apresentadas as fontes disponíveis de água.

Tabela 5.1 – Fontes de água da refinaria (Huang *et al.*, 1999)

Fonte	Concentração (ppm)			Vazão máxima (t/h)
	Sais (A)	Orgânicos (B)	H ₂ S (C)	
Água fresca (AF)	50	15	0	∞
Água purificada (AP)	10	1	0	∞
Dreno de óleo cru (TQ)	135	45	400	15

Os dados de processo de todas as unidades consumidoras de água deste problema estão relacionados na **Tabela 5.2**. A consideração de perdas no processo é atribuída somente para a torre de resfriamento e a caldeira, destituindo a análise desta ocorrência nas operações de lavagem de H₂S e de uso geral. As concentrações de sais inorgânicos e H₂S são assumidas desprezíveis nas correntes de perda do sistema de resfriamento e da caldeira, enquanto que a concentração de orgânicos é considerada constante.

Tabela 5.2 – Dados do processo de operações consumidoras de água em refinarias (Mirre, 2007; adaptado de Ulmer *et. at.*, 2005).

Operação	Componente	Carga	Vazão	Conc. Ent Max (ppm)	Conc. Sai Max (ppm)
		mássica (Δm) (g/h)	Operacional (t/h)		
Dessalgação (1)	Sais (A)	120.000		200	2.000
	Orgânicos (B)	480.000	75	100	6.500
	H ₂ S (C)	1.875		20	45
Lavagem de amônia (2)	Sais (A)	7.485		10	7500
	Orgânicos (B)	81.750	15	50	6.500
	H ₂ S (C)	3.200		50	480
Torre fracionadora (3)	Sais (A)	3.610		10	200
	Orgânicos (B)	104.481	19	1	6.500
	H ₂ S (C)	2.500		0	500
Caldeira (4.1)	Sais (A)	420		10	150
	Orgânicos (B)	147	3	1	50
	H ₂ S (C)	135		0	45
Caldeira (perda)	Sais (A)	-	18	10	-
	Orgânicos (B)	-		1	-

(4.2)	H ₂ S (C)	-		0	-
Lavagem de	Sais (A)	200		300	500
H₂S	Orgânicos (B)	1.200	3	50	500
(5)	H ₂ S (C)	1.750		5.000	6.000
Uso geral	Sais (A)	7.100		300	1.250
(6)	Orgânicos (B)	52.500	7,5	50	7.050
	H ₂ S (C)	221		0	29,5
Torre de	Sais (A)	135.300		2.500	3.115
resfriamento	Orgânicos (B)	0	220	220	220
(7.1)	H ₂ S (C)	0		45	45
Torre de	Sais (A)	-		2.500	-
resfriamento	Orgânicos (B)	-	405	220	-
(perda) (7.2)	H ₂ S (C)	-		45	-

De acordo com a tabela acima é possível construir um fluxograma dos processos que integram o sistema hídrico da refinaria em questão. Para este fluxograma foi realizado o balanço dos contaminantes em cada corrente do processo, respeitando-se as cargas mássicas de cada contaminantes em sua respectiva operação. Este fluxograma pode ser observado na **Figura 5.1**.

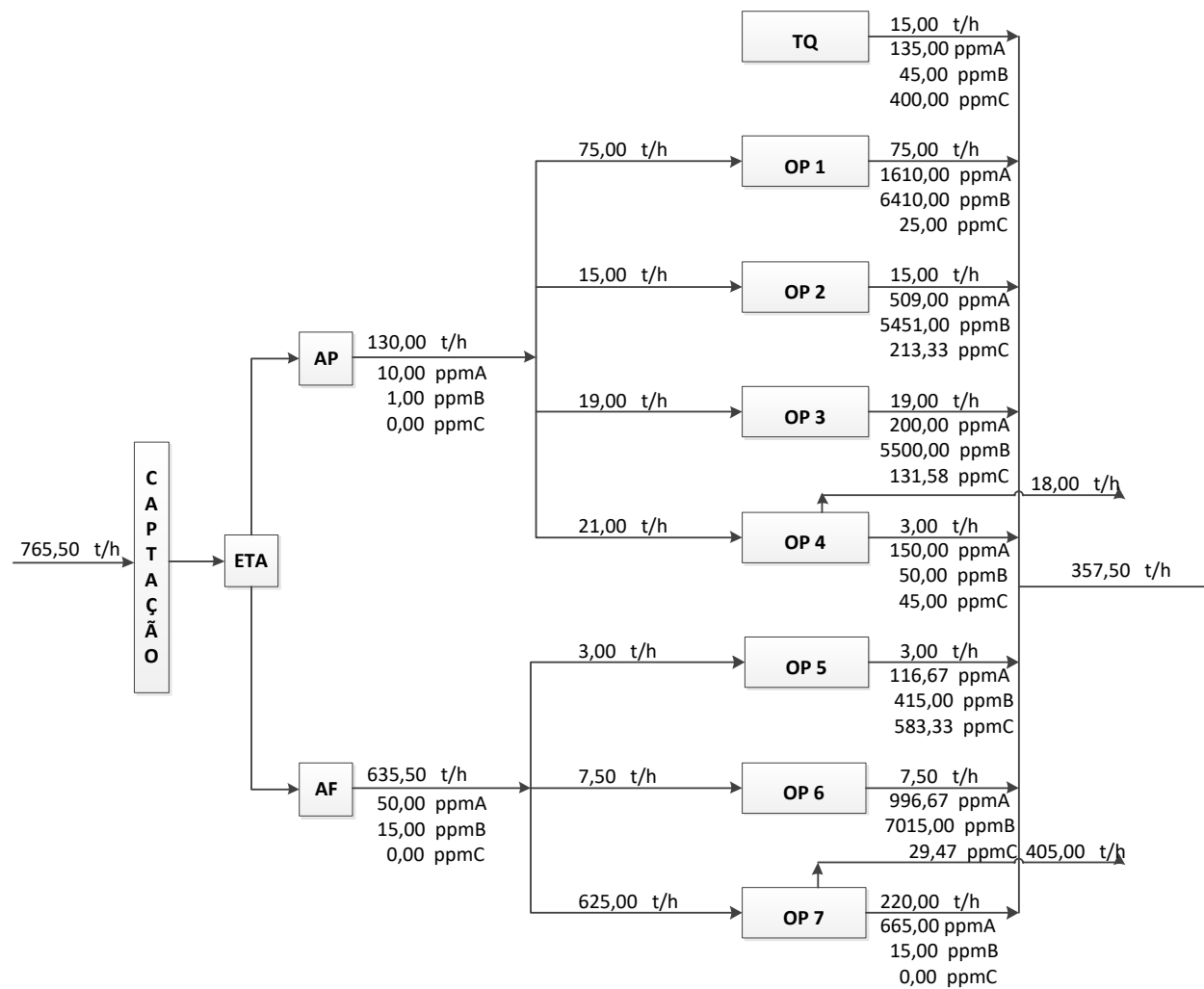


Figura 5.1 – Fluxograma geral dos processos de uma refinaria.

Com isso, afim de realizar a aplicação dos algoritmos citados, a partir das concentrações máximas tanto de entrada quanto de saída, visando a otimização da utilização das correntes é necessária a realização do cálculo das vazões máximas para cada operação nestas condições. A partir da carga mássica de cada componente de uma dada operação, obtém-se, usando a **Equação 4.1**, um valor de vazão para cada componente, utilizando as suas respectivas concentrações de entrada e saída máximas. Em cada operação, portanto, tem-se três valores de vazão. Dessa forma, a maior vazão será definida como a desejada para garantir que pelo menos um componente atingirá sua máxima concentração de saída, não havendo violação das concentrações dos demais contaminantes. A **Tabela 5.3** apresenta os valores ajustados de vazão operacional e contrações de entrada e saída. Além disto nesta tabela estão apresentadas as perdas da caldeira e torre de resfriamento.

Tabela 5.3 – Dados do processo de operações consumidoras de água em refinarias com o ajuste das vazões de entrada (MIRRE, 2007).

Operação	Componente	Carga mássica (Δm) (g/h)	Vazão Operacional (t/h)	Conc. Ent Max (ppm)	Conc. Sai Max (ppm)
Dessalgação (1)	Sais (A)	120.000	75	200	1.800
	Orgânicos (B)	480.000		100	6.500
	H ₂ S (C)	1.875		20	45
Lavagem de amônia (2)	Sais (A)	7.485	12,67	10	601
	Orgânicos (B)	81.750		50	6.500
	H ₂ S (C)	3.200		50	303
Torre fracionadora (3)	Sais (A)	3.610	19	10	200
	Orgânicos (B)	104.481		1	5.500
	H ₂ S (C)	2.500		0	132
Caldeira (4.1)	Sais (A)	420	3	10	150
	Orgânicos (B)	147		1	50
	H ₂ S (C)	135		0	45
Caldeira (perda) (4.2)	Sais (A)	-	18	10	-
	Orgânicos (B)	-		1	-
	H ₂ S (C)	-		0	-
Lavagem de H₂S (5)	Sais (A)	200	2,67	300	375
	Orgânicos (B)	1.200		50	500
	H ₂ S (C)	1.750		5.000	5.655

Uso geral (6)	Sais (A)	7.100		300	1.250
	Orgânicos (B)	52.500	7,5	50	7.050
	H ₂ S (C)	221		0	29,5
Torre de resfriamento (7.1)	Sais (A)	135.300		2.500	3.115
	Orgânicos (B)	0	220	220	220
	H ₂ S (C)	0		45	45
Torre de resfriamento (perda) (7.2)	Sais (A)	-		2.500	-
	Orgânicos (B)	-	405	220	-
	H ₂ S (C)	-		45	-

Ainda, para a realização das etapas subsequentes deste procedimento, é necessário definir o contaminante e a operação de referência. Estes serão definidos conforme apresentado no capítulo anterior. Isto é, o contaminante de referência apresenta a menor concentração máxima de entrada em várias operações e suas concentrações de saída devem aumentar monotonicamente ao longo das operações, o que garante a definição do contaminante A como contaminante de referência. Já a a operação de referência, por ser a operação que necessita de água de maior qualidade onde será impossibilitada a reutilização simples, pode-se definir a caldeira como tal operação de referência.

Após a escolha do contaminante de referência deve ser realizado o deslocamento das concentrações deste contaminante (contaminante A). A **Tabela 5.4** apresenta os valores deslocados para o contaminante A realizado por Mirre (2007) através do programa MINEA, bem como a vazão e carga mássica de cada operação.

Tabela 5.4 – Valores ajustados para o contaminante de referência através do programa MINEA para a aplicação do DFA (componente referência A) (MIRRE, 2007).

Operação	Vazão (t/h)	Ce (ppm)	Cs (ppm)	Δm (g/h)	Vazão disponível (t/h)	Perda (t/h)
Fontes Internas						
OP1	75,00	13,42	1.613,42	120.000,00	75,00	0,00

OP2	12,67	10,00	601,00	7.487,97	12,67	0,00
OP3	19,00	10,00	200,00	3.610,00	19,00	0,00
OP4	21,00	10,00	150,00	2.940,00	3,00	18,00
OP5	2,67	11,69	86,69	200,25	2,67	0,00
OP6	7,50	11,69	961,69	7.125,00	7,50	0,00
OP7	625,00	17,57	632,57	384.375,00	220,00	405,00
Fontes Externas						
TQ	15,00	135,00				
AF	635,17	50,00				
AP	127,67	10,00				

5.2. Máximo Reuso

Uma vez definidos contaminante e operação de referência é viável a realização do DFA para o caso de máximo reuso. Este diagrama pode ser visualizado na **Figura 5.2**. Seu respectivo fluxograma pode ser observado na **Figura 5.3**.

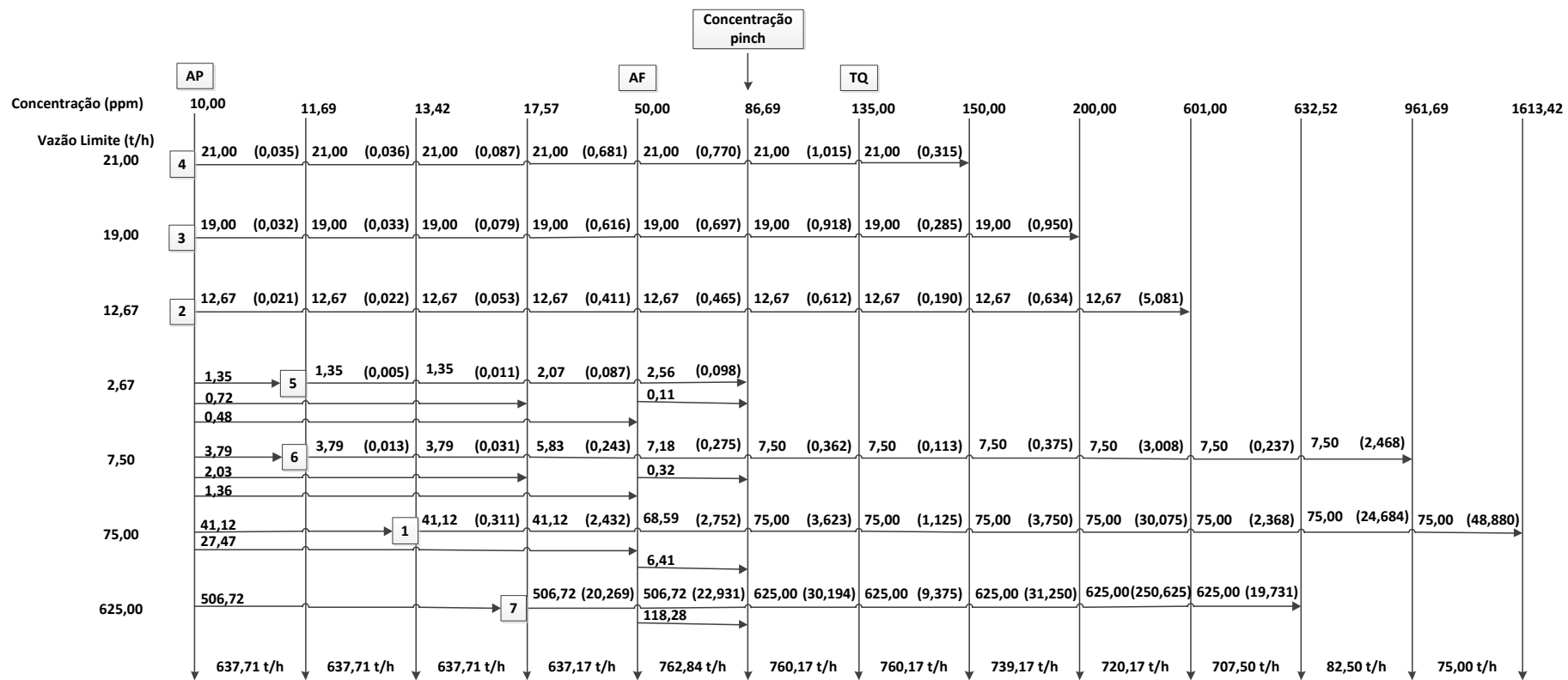


Figura 5.2 – DFA para o caso de máximo reuso (componente referência A)

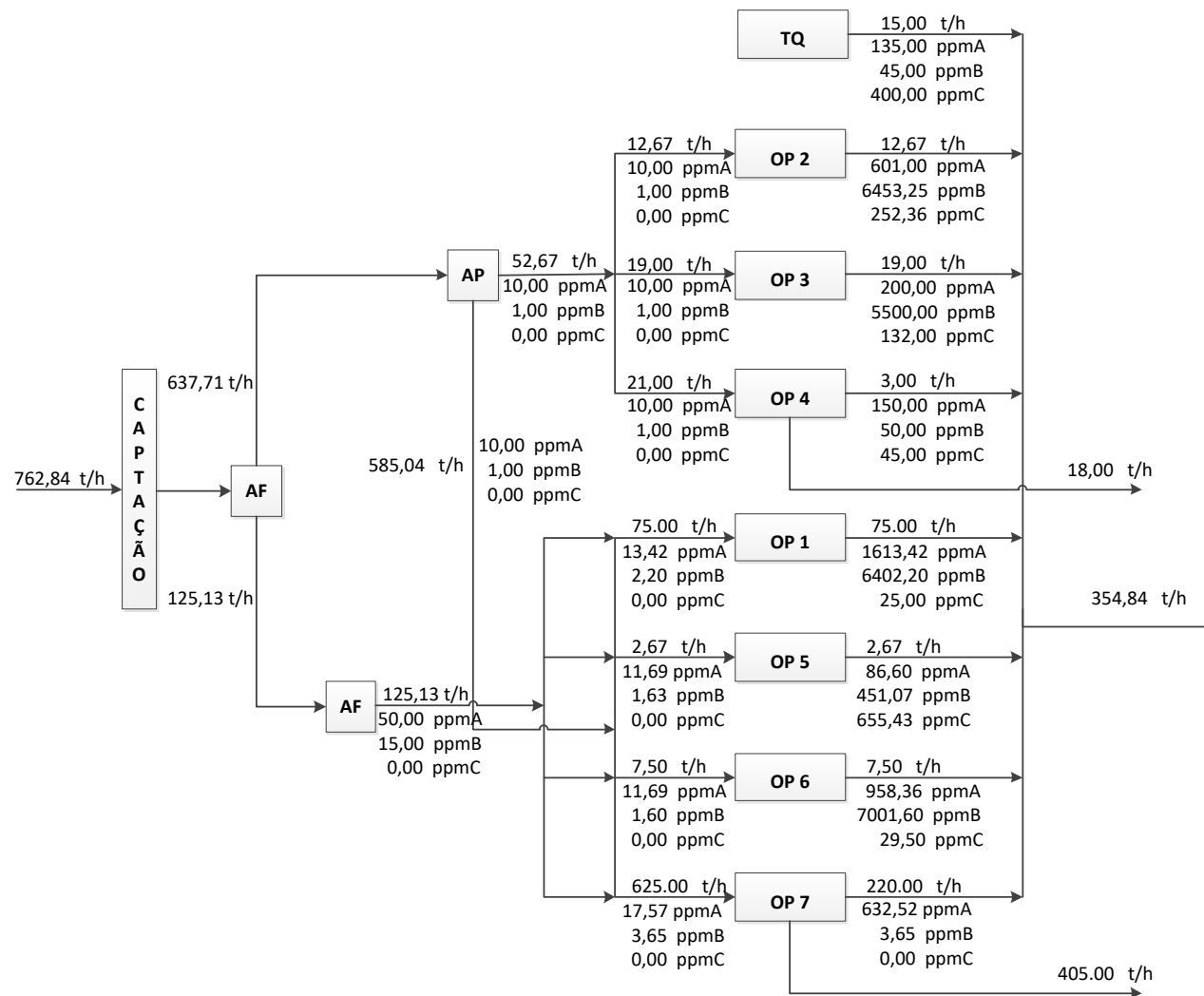


Figura 5.3 - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de máximo reuso.

5.3. Regeneração Diferenciada dos Contaminantes

Para o presente problema, conforme definido anteriormente, a concentração *pinch* equivale a 86,69 ppm e a concentração para regeneração, conforme mencionado acima, equivale a 11,69 ppm. Uma vez definida a concentração de regeneração serão aplicados ao presente caso considerando as condições de regeneração e reuso e regeneração e reciclo

5.3.1. Regeneração e Reuso

Neste cenário é considerado regeneração e reuso, contudo o reuso proposto consiste na regeneração parcial de algumas correntes para reuso e o reuso sem regeneração, conforme realizado no procedimento de máximo reuso.

Após esse procedimento, será avaliado a viabilidade destas correntes reutilizadas e caso seja necessário será realizado um ajustes das vazões utilizadas. Na **Figura 5.4** está apresentada o DFA para o caso de regeneração e reuso, seguido por seu fluxograma na **Figura 5.5a**.

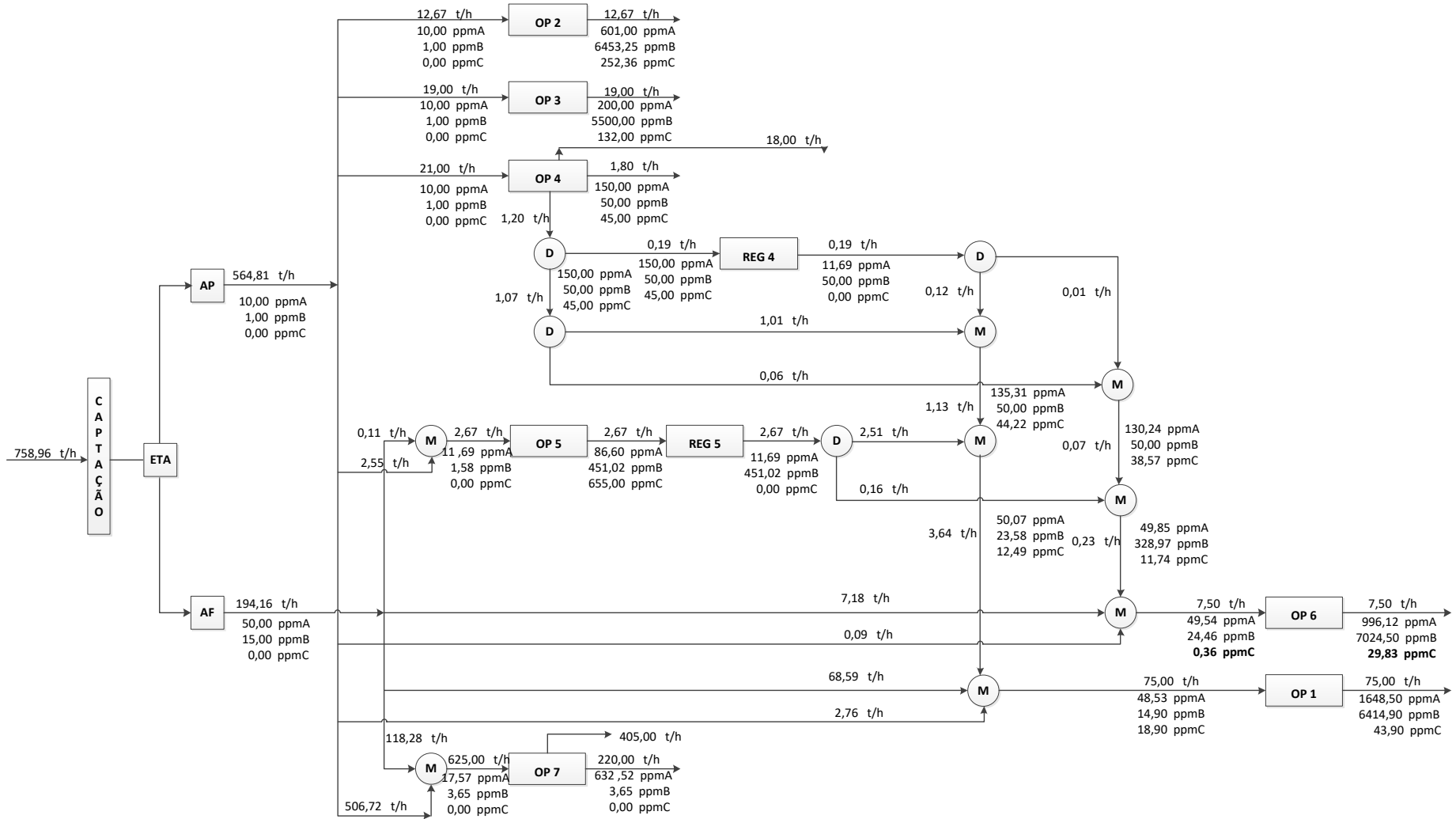


Figura 5.5a - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reuso.

Conforme pode ser observado na **Figura 5.5a** mesmo havendo regeneração do componente C a 0 ppm para entrada na operação 6, a concentração deste contaminante é violada. Isso ocorre uma vez que a concentração de C aumenta devido ao reuso sem regeneração da corrente de saída da operação 4 (0,06 t/h) reutilizada para a operação 6. Com isso, excluindo o reuso sem regeneração da corrente 4, a corrente de água de reutilizada sem regeneração (0,06 t/h) foi retirada e a vazão de água pura necessária foi calculada, sendo, assim, acrescida de 0,02 t/h desta fonte.

Dessa forma o balanço material foi realizado novamente, bem como o fluxograma afim de que todas as concentrações máximas de entrada e saída não sejam violadas. A **Figura 5.5b** apresenta o fluxograma com os valores ajustados para este cenário de regeneração e reuso. Dessa forma, a corrente cuja vazão é de 0,06 t/h da operação 4 reusada sem regeneração na operação 6 foi excluída, uma vez que na entrada na operação 6 só é admitida concentração máxima de 0,00 ppm do contaminante. Isso implica em uma vazão adicional de 0,06 t/h da corrente 4 regenerada, uma vez que a vazão de 7,50 t/h na operação 6 deve ser respeitada para que os valores máximos de concentração de entrada e saída sejam atendidos.

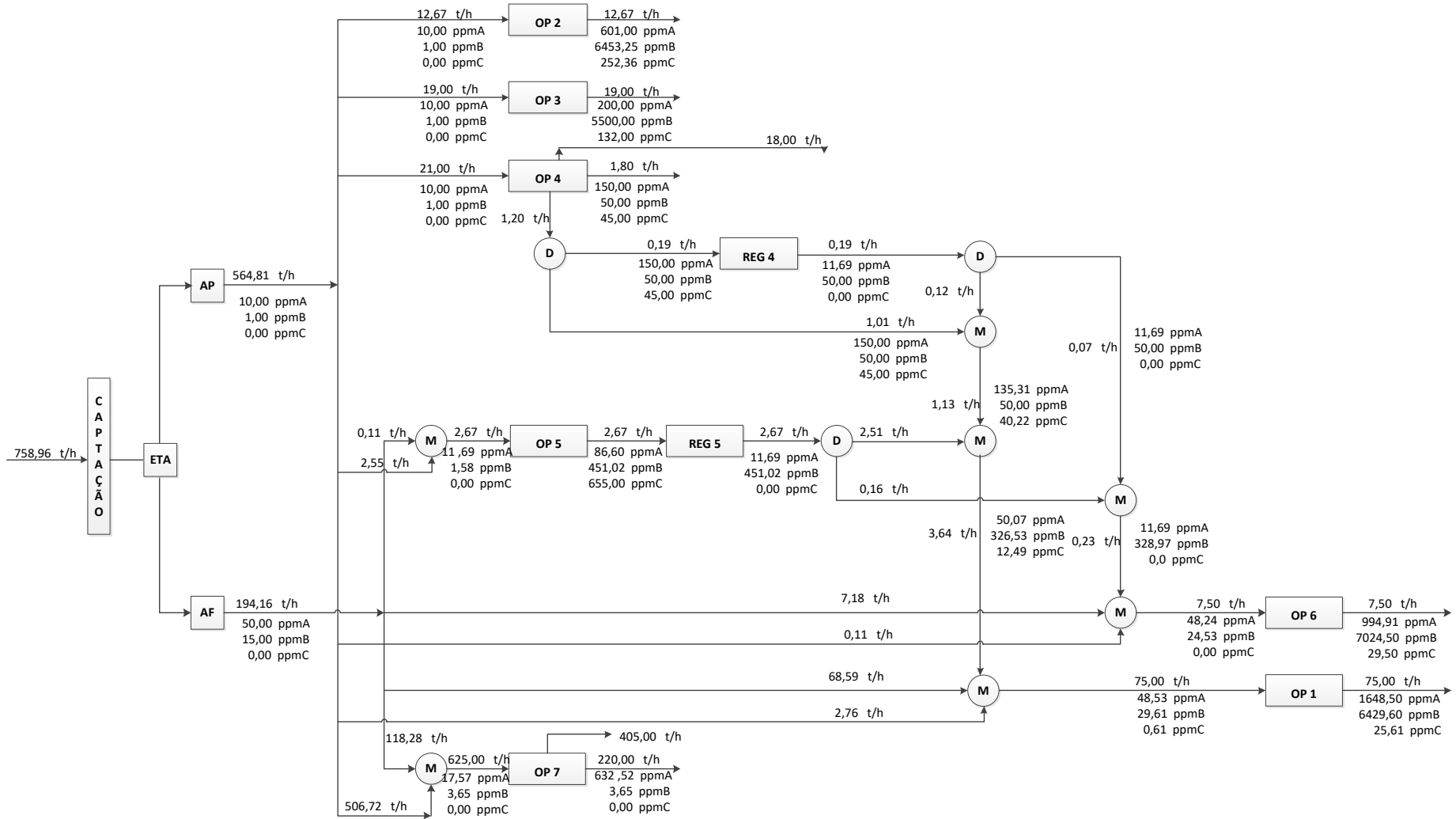


Figura 5.5b - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reuso com ajuste.

5.3.2. Regeneração e Reciclo

Neste cenário é considerado regeneração e reciclo, reciclo consiste na regeneração algumas correntes para reciclo a partir das correntes regeneradas.

Após esse procedimento, será avaliado a viabilidade destas correntes reutilizadas e caso seja necessário será realizado um ajustes das vazões utilizadas. Na **Figura 5.6** está apresentada o DFA para o caso de regeneração e reciclo, seguido por seu fluxograma na **Figura 5.7**.

O ajuste da concentrações foi realizado de modo que os valores de concentração de entrada nas operações fossem máximos. Para alguns valores foi necessário a realização de iterações para que fosse viável a convergência dos mesmos, a saber: para o contaminante C na operação 5 foram realizadas 26 iterações para se chegar no valor 1241,13 ppm, já para a operação 7 foram realizados 21 iterações para otimizar este valor para o contaminante B (4,76 ppm).

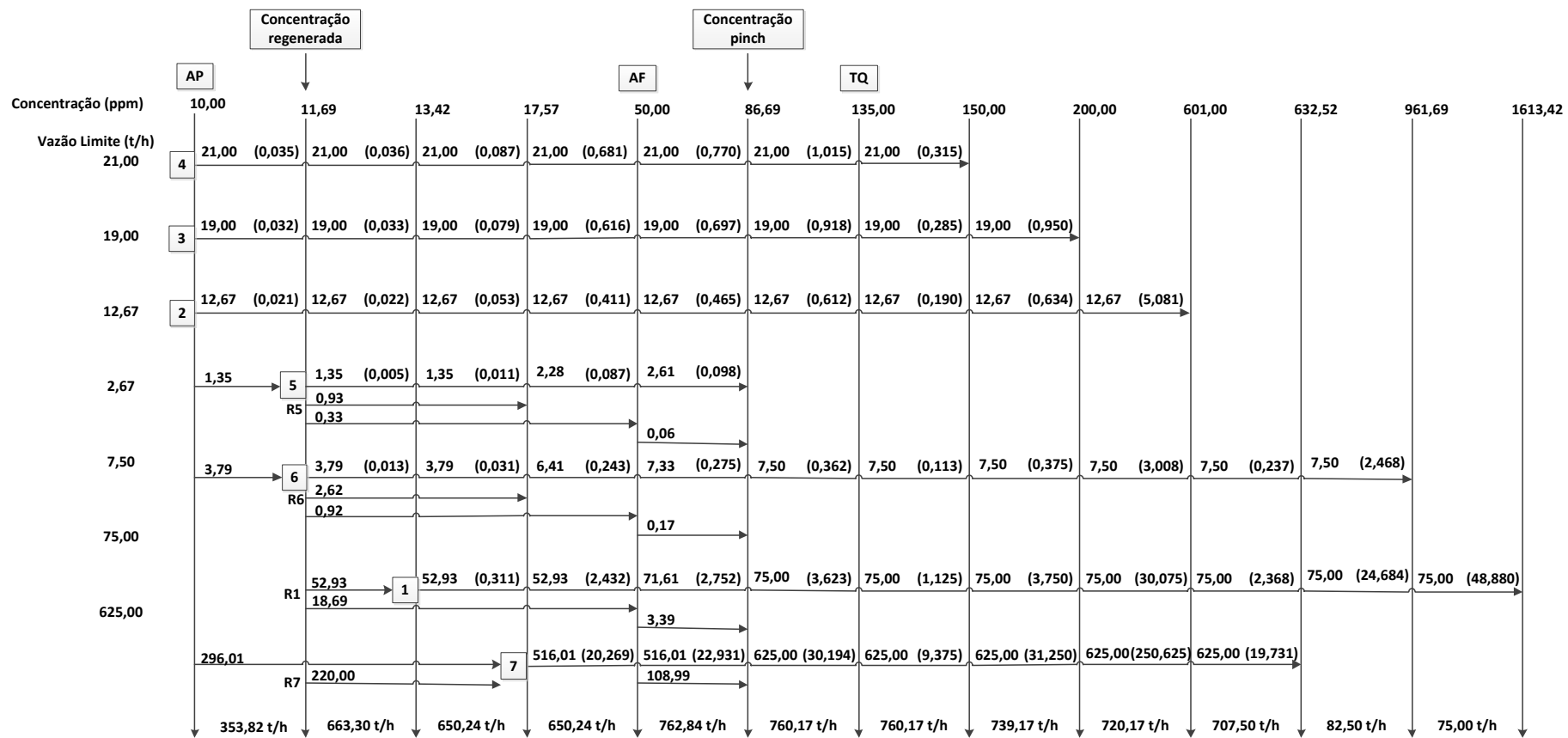


Figura 5.6 – DFA para o caso de regeneração e reciclo (componente referência A).

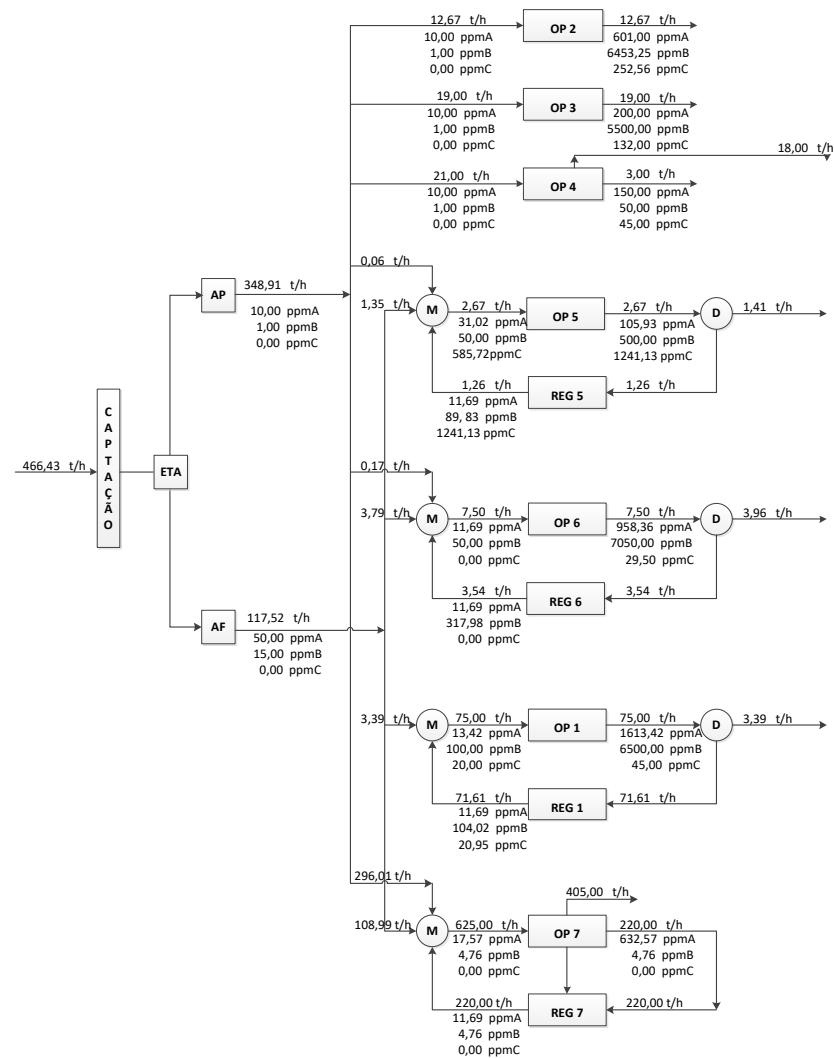


Figura 5.7 - Fluxograma da rede de transferência de massa para o caso de regeneração e reciclo.

5.3.3 – Cálculo das Metas das Eficiências

A partir dos fluxogramas obtidos e empregando a **Equação 4.4**, pode-se calcular as metas para as eficiências das remoções de cada contaminante nas correntes considerando regeneração e reuso e regeneração e reciclo. Estes valores podem ser observados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5 – Meta da eficiência das remoções para os casos de regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Regeneração e Reuso	
Regenerador 4	Regenerador 5
$\%RR(A) = \frac{150,00 - 11,69}{150,00} \times 100 = 92,21\%$	$\%RR(A) = \frac{86,60 - 11,69}{86,60} \times 100 = 86,50\%$
$\%RR(B) = \frac{50,00 - 50,00}{50,00} \times 100 = 0,00\%$	$\%RR(B) = \frac{451,02 - 451,02}{451,02} \times 100 = 0,00\%$
$\%RR(C) = \frac{45,00 - 0,00}{45,00} \times 100 = 100,00\%$	$\%RR(C) = \frac{655,00 - 0,00}{655,00} \times 100 = 100,00\%$
Regeneração e Reciclo	
Regenerador 1	Regenerador 5
$\%RR(A) = \frac{1613,42 - 11,69}{1613,42} \times 100 = 99,27\%$	$\%RR(A) = \frac{105,93 - 11,69}{105,93} \times 100 = 88,96\%$
$\%RR(B) = \frac{6500,00 - 104,02}{6500,00} \times 100 = 98,40\%$	$\%RR(B) = \frac{500,00 - 89,83}{500,00} \times 100 = 82,03\%$
$\%RR(C) = \frac{45,00 - 20,95}{45,00} \times 100 = 53,44\%$	$\%RR(C) = \frac{1241,13 - 1241,13}{1241,13} \times 100 = 0,00\%$
Regenerador 6	Regenerador 7
$\%RR(A) = \frac{958,36 - 11,69}{958,36} \times 100 = 98,78\%$	$\%RR(A) = \frac{632,57 - 11,69}{632,57} \times 100 = 98,15\%$
$\%RR(B) = \frac{7050,00 - 317,98}{7050,00} \times 100 = 95,49\%$	$\%RR(B) = \frac{4,76 - 4,76}{4,76} \times 100 = 0,00\%$

$$\%RR(C) = \frac{29,50 - 0,00}{29,50} \times 100 = 100,00\%$$

$$\%RR(C) = \frac{0,00 - 0,00}{0,00} \times 100 = 0,00\%$$

Após a determinação da meta da eficiência dos regeneradores, deve-se verificar na **Tabela 4.7**, dentre os processos de tratamento viáveis, a possibilidade de atender a eficiência estimada para os contaminantes. Assim, é necessária a criação de uma lista de técnicas de separação viáveis para cada contaminante, ou seja, tratamento com eficiência maior ou igual aos valores estimados e, caso seja necessário, a utilização em série destes. Como os contaminantes são: hidrocarbonetos (A), H₂S (B) e sais (C) serão considerados DBO como hidrocarbonetos (A) e sólidos suspensos totais (SST) como sais (C). Dessa forma, os processos de regeneração viáveis para remoção dos contaminantes A, B e C são mostrados na **Tabela 5.6**.

Tabela 5.6 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes A, B e C.

CONTAMINANTE	REGENERAÇÃO	EFICIÊNCIA
A	Oxidação química	>80%
B	Oxidação química	>80%
C	Flotação	>70%

5.4. Custos das Propostas de Otimização de Rede de transferência de Massa

Nesta seção são comparados os custos com base na captação e geração de efluentes dos cenários propostos. Estes cenários serão comparados com o cenário em que a técnica de DFA não é aplicada (configuração original). Assim, serão comparados quatro cenários, a saber: o primeiro sem a aplicação de DFA, o segundo com a aplicação do DFA para o cenário de máximo reuso, um terceiro considerando regeneração e reuso e, por fim, o quarto considerando o cenário de regeneração e reciclo.

Os custos de captação de água são divididos entre as qualidades de água purificada (AP) e fresca (AF), geradas na estação de tratamento de água (ETA). O efluente descartado no corpo receptor apresentando como fator principal para oneração a vazão, ainda que as concentrações máximas para descarte para o atendimento as disposições legais seja necessário. Assim sendo, são apresentados os custos com o tratamento final na estação de tratamento de efluente. Os fatores para cálculo do custo operacional na captação de água e no tratamento final podem ser observados na **Tabela 5.7**.

Tabela 5.7 – Correlações de custos (MIRRE, 2007)

Fonte	Custo operacional (\$/h)
Água Purificada	0,3 \$/t
Água Fresca	0,1 \$/t
Descarte de Efluente	0,03 \$/t

Contudo, o foco do presente trabalho consiste na síntese da rede de transferência de massa, ou seja, no reaproveitamento das correntes sem e com tratamento através do máximo reuso ou regeneração e reuso/reciclo, respectivamente. Os fatores para cálculo do custo operacional das técnicas empregadas para regeneração das correntes de processo, a partir da respectiva vazão tratada para reaproveitamento, estão apresentados na **Tabela 4.7**.

Para o cenário de regeneração e reuso serão utilizados os tratamento de oxidação química e flotação. Para regenerar a corrente da operação 4 (0,19 t/h) será utilizada apenas a operação de oxidação química, o custo de operação de regeneração de acordo com a **Tabela 4.7** varia entre 0,01 e 0,50 \$/h, Para regenerar a corrente da operação 5 (2,67 t/h) serão utilizadas as operações oxidação química e flotação com custos variando entre 0,14 e 7,05 \$/h e 0,01 e 0,07 \$/h, respectivamente. Sendo o custo total para a regeneração variando entre 0,17 e 7,63 \$/h.

Já para o cenário de regeneração e reciclo, para regenerar a corrente da operação 1 (71,61 t/h) serão necessárias as operação de oxidação química e flotação, a primeira trata simultaneamente os contaminates A e B e a segunda o C. Para a regeneração da corrente 5 (1,26 t/h) apenas será necessária a oxidação química para tratamento simultâneo dos contaminantes A e B. Ainda, para regeneração da corrente 6 (3,54 t/h) serão necessárias as operações de oxidação química e flotação, e igualmente para a operação 1 (contaminantes A e B sendo tratados por oxidação química e C por flotação). Por fim, apenas para o tratamento de A será utilizado oxidação química da corrente 7 (220 t/h).

A **Tabela 5.8** apresenta a comparação entre os custos dos cenários apresentados considerando a captação de água, regeneração dos contaminantes e descarte de efluentes.

Tabela 5.8 – Custo da regeneração de contaminantes.

Vazão Captada (t/h)		Custo Captação (\$/h)		Vazão Regenerada (t/h)	Custo Regeneração (\$/h)		Vazão descartada (t/h)	Custo (\$/h)	Custo Total (\$/h)	
AF	AP	AF	AP		Mínimo	Máximo			Mínimo	Máximo
Configuração Original										
130,00	635,50	13,00	190,65	0,00	0,00	0,00	357,50	10,73	214,38	214,38
Máximo Reuso										
125,13	637,71	12,51	191,31	0,00	0,00	0,00	354,84	10,65	214,47	214,47
Regeneração e Reuso										
194,16	564,81	19,42	169,44	0,19 (REG4)	0,01 ^a	0,50 ^a	335,97	10,08	199,10	206,56
				2,67 (REG5)	0,14 ^a	7,05 ^a				
				Total	0,01 ^b	0,07 ^b				
Regeneração e Reciclo										
117,52	348,91	11,75	104,67	71,61 (REG1)	3,78 ^a	189,17 ^a	58,43	1,75	134,23	903,22
				1,26 (REG5)	0,38 ^b	1,89 ^b				
				1,26 (REG5)	0,07 ^a	3,33 ^a				
				3,54 (REG6)	0,01 ^b	0,03 ^b				
				3,54 (REG6)	0,19 ^a	9,35 ^a				
220,00 (REG7)	0,02 ^b	0,09 ^b	Total	11,62 ^a	581,17 ^a					
16,05	785,04									

Nota: a: custo relacionado à oxidação química; b: custo relacionado à flotação

Com a finalidade de comparar a redução da captação da fonte primária e os custos envolvidos com a captação de recursos hídricos e tratamento dos correntes para reaproveitamento, a **Tabela 5.9** apresenta a redução do consumo e os custos envolvidos.

Tabela 5.9 – Comparação entre os cenários.

	Captação de água (t/h)	Redução de Captação (%)	Custo de Captação (\$/h)	Redução do custo de Captação (%)	Custo de Regeneração (\$/t)			Custo Total (\$/t)			Redução do Custo Total (%)		
					Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio
Base (Configuração Original)	765,50		203,65		0,00	0,00	0,00	203,65	203,65	203,65	0,00	0,00	0,00
Máximo Reuso	762,84	0,35	203,83	-0,09	0,00	0,00	0,00	203,83	203,83	203,83	-0,09	-0,09	-0,09
Regeneração e Reuso	758,97	0,85	188,86	7,26	0,17	7,63	3,90	189,02	196,48	192,75	7,18	3,52	5,35
Regeneração e Reciclo	466,43	39,07	116,43	42,83	16,06	785,04	400,55	132,48	901,47	516,97	34,95	-342,66	-153,85

6. Considerações Finais e Conclusões

Em observância ao conteúdo supracitado, é fácil discernir que a necessidade da minimização do consumo de recursos, bem como a minimização da geração de efluentes é importante na indústria química, em especial no caso de refinarias de petróleo. Assim, a necessidade de políticas de gerenciamento hídrico estão cada vez mais em foco, afim de contornar problemas como a escassez de água e geração contínua de efluentes poluidores dos corpos receptores.

Além disso, ao passo que a sociedade percebe que o gerenciamento cada vez mais eficaz da água se torna importante medida para a questão da sustentabilidade ambiental. Fatores como a elevação dos custos de água limpa e a imposição de medidas normativas relacionadas ao descarte de efluentes podem ser indicativos dessa mudança de posturas assumida pelas indústrias.

Ainda, diante da expansão do parque de refino de petróleo brasileiro, medidas visando a racionalização do uso de água se tornam necessárias, reiterando ainda mais a necessidade de políticas de gerenciamento hídrico na indústria de refino de petróleo. Isso, demonstrando ainda a necessidade de que as indústrias reavaliem suas políticas de gerenciamento hídrico e possam identificar medidas necessárias para implementação de políticas para este fim.

Dessa forma, o presente trabalho demonstra, através da implementação de um algorítmico, a viabilidade da síntese rede de transferência de massa aplicada a uma refinaria de petróleo. A aplicação deste algoritmo visa a minimização do consumo de fontes externas de água pelo reuso e reciclo de correntes, propondo apenas o redirecionamento de correntes. Ainda, é proposto o uso de processos de regeneração intermediários para aumentar a eficiência da reutilização das correntes envolvidos, podendo assim possibilitar um menor consumo de água primária.

A aplicação do procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água visando a comparação de dois cenários com a configuração original de uma refinaria de petróleo e o cenário de máximo reuso pode ser observado no capítulo anterior, onde é apresentado o estudo de caso deste trabalho. Estes cenários apresentados, envolvem a possibilidade de regeneração/reuso e regeneração/reciclo, sendo considerado o balanço hídrico dos componentes envolvidos, bem com a avaliação das capacidades máximas de cada operação observando para que não houve violação de nenhum parâmetro existente. Ainda foram relacionados os custos operacionais dos tratamentos propostos, bem como a redução do consumo de recursos primários.

Observando a **Tabela 5.9** do capítulo 5 mostra a redução da captação de água nos cenários de regeneração/reuso e regeneração /reciclo. Ainda pode ser observado a redução do custo mínimo total de operação para os regeneração/reuso e regeneração/reciclo. Já para o cenário de regeneração/reciclo pode ser observada a redução de custos para todos os casos onde é considerada a variação no custo de cada tratamento (custo mínimo, máximo e médio).

Assim, este procedimento proposto apresenta algumas vantagens quando da comparação com o cenário original e o cenário obtido com o algoritmo DFA para máximo reuso, e inclusive com outros cenários propostos na literatura, os quais que utilizam outros procedimentos algorítmicos.

Contudo, outros algoritmos que venham a ser desenvolvidos podem ser aplicados a este problema com objetivo de minimizar o consumo de fontes primárias, bem como a avaliação do custo envolvido para a implementação deste procedimento, a saber: custos de instalação de regeneradores, custo de tubulação e instrumentos utilizados quando da instalação destes.

Afim de ampliar a aplicação deste procedimento, trabalhos futuros poderiam contribuir se acordo com as seguintes proposições:

(i) implementar etapas para a síntese no sistema de regeneração nos cenários de regeneração/reuso e regeneração/reciclo;

(ii) aplicar o procedimento algorítmico similar ao DFA para a inclusão de ETE em concordância com a norma legislativa vigente;

(iii) aplicar o presente estudo de casos a outros cenários visando a validação do mesmo, abrangendo outros setores da indústria; e

(iv) devido a necessidade de interação para a otimização de correntes, desenvolver por programação matemática das equações de balanço massa com a finalidade de agilizar a otimização das concentrações dos contaminantes nas operações, bem como as concentrações regeneradas.

Referencias Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil) (ANP). **Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo e gás natural**. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 06 de junho de 2013.

ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R., “**The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition**”, Chemical Engineering Journal, v. 8, pp. 33-46, 2007.

ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R., “**Wastewater minimization of industrial systems using an integrated approach**”, Computers and Chemical Engineering, 22, S741-S744, 1998.

AMORIM, R.S., **Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo - Caso REPLAN**. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão), Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2005.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., “**Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**”, Catalysis Today, v. 53, pp. 51-59, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil) (ANEEL). **Relatório de consumidores, consumo, receita e tarifa média**. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em: 06 de junho de 2013.

BAGAJEWICZ MJ, RIVAS M, SAVELSKI MJ. “**A robust method to obtain optimal and sub-optimal design and retrofit solutions of water utilization systems with multiple contaminants in process plants.**” Computers & Chemical Engineering. 24: (2-7), 1461-1466, Jul 15, 2000.

BENKO N, Rev E, SZITKAI Z, FONYO Z. “**Optimal water use and treatment allocation**”. Computers & Chemical Engineering. 23: S157-S160, Suppl. S Jun 1 1999.

BESSARABOV, D., TWARDOWSKI, Z., “**Industrial application of nanofiltration - New perspectives**”, Membrane Technology, pp. 6-9, setembro de 2002.

BRAILE, P.M., **Manual de Tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CIA Estadual Tecnol. Saneamento Ambiental, 1979.

BRASIL. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. DOU de 9 jan. 1997, nº6, Seção 1, p. 470.

BUETEHORN, S., KOH, C.N., WINTGENS, T., VOLMERING, D., VOSENKAUL, K., MELIN, T., “**Investigating the impact of production conditions on membrane properties for MBR applications**”, Desalination, v. 231, pp. 191-199, 2008.

CASTRO P, MATOS H, FERNANDES MC, NUNES CP. “**Improvements for massexchange networks design**”. Chemical Engineering Science. 54: (11) 1649-1665, Jun, 1999.

CENPES, **Efluentes hídricos: Resultados em P & D. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes**. CENPES, Rio de Janeiro, junho de 2004.

CH₂M Hill, **Water use in industries of the future**. Portland, 825 NE Multnomah, Suite 1300, 2003.

CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A.K., PURKAIT, M.K., “**Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane**”, Journal of Membrane Science, v. 325, pp. 427-437, 2008.

CHANG, I.S., LE CLECH, P., JEFFERSON, B., JUDD, S., “**Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment**”, J. Environ. Eng., v. 128, pp. 1018-1029, 2002.

CHAO, Y, LIANG, T.M., “**A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal**”, Desalination, v. 221, pp. 433-439, 2008.

COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G.L., **"Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes"**, Journal of Hazardous Materials, v. 137, pp. 178-184, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. **Resolução Conama nº 357**. Disponível em:<www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 06 de junho de 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 2005. **Resolução CONAMA nº 430**. Disponível em:<www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em: 06 de junho de 2013.

COSTWATER. Disponível em: <<http://www.costwater.com>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2013

COUPER J.R., PENNEY W.R., FAIR J.R., WALAS S.M., **"Chemical process equipment: Selection and Design"**. London, Elsevier, 2010.

DELGADO, B.E.P.C., **Minimização de efluentes aquosos em plantas industriais – Extensão do algoritmo diagrama de fontes de água para regeneração diferenciada**, Dissertação de M.Sc., TPQBq, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

DELGADO, B.E.P.C., **Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes**, Dissertação de D.Sc., TPQBq, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

DUNN, R.F.; WENZEL, H; **"Process integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 1: Design for single contaminants"**; Clean Products and Processes, vol.3, nº 3, pp. 307-318, November, 2001.

EL-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V., **"Synthesis of mass exchange networks"**, American Institute of Chemical Engineering Journal, 1989.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V.; **"Automatic synthesis of mass exchanger networks with single component targets"**; Chemical Engineering Science, vol. 45, n.º 9 , pp. 2813-2831, 1990.

- FAHIM, M. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, Elsevier, 2012.
- FARIA, A.C.; COSTA, M.F.G. **Gestão de custos logísticos**. 1 ed. 2 reimpressão. São Paulo: Atlas, 2007.
- FREITAS, I.S.F.; COSTA, C.AV.; BOAVENTURA, R.AR.; “**Conceptual design of industrial wastewater treatment process: primary treatment**”; Computers & Chemical Engineering, vol. 24, pp. 1725-1730, 2000.
- FRITZMANN, C, LÖWENBER, G, J., WINTGENS, T., MELIN, T., “**State-of-the-art of reverse osmosis desalination**”, Desalination, v. 216, pp. 1-76, 2007.
- GALAN B., GROSSMANN I.E.; “**Optimal design of distributed wastewater treatment networks**”, Ind Chem Res, vol. 37, pp 4036-4048, 1998.
- GERRARD A, FRAGA ES. “**Mass exchange network synthesis using genetic algorithms**”. Computers & Chemical Engineering. 22: (12) 1837-1850 1998.
- GOLOLO, K. V., MAJOZI, T. “**On Synthesis and Optimization of Cooling Water Systems with Multiple Cooling Towers**”. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011.
- GOLOLO, KV e MAJOZI, T. “**Cooling water systems design using process integration**”. Proceedings of the third IASTED African Conference on Power and Energy Systems, Gaborone, Botswana, pp 202-205, 6-8 September 2010.
- GOMES, J.F.S., MIRRE, R.C., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P., “**Water Sources Diagram in Multiple Contaminant Process: Maximum Reuse**”, Industrial & Engineering Chemistry Research , vol. 52, p. 1667 - 1677, 2012.
- GOMES, J.F.S., MIRRE, R.C.; DELGADO, B.E.P.C.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P.; “**Water Source Diagram for Multiple Contaminants: Maximum Reuse**”, Chemical Engineering Science, 2007.
- GOMES, J.F.S.; “**Procedimento para Minimização de efluentes aquosos**”, Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/DEQ/UFRJ, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

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

GUNARATNAM, M.; ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.; KIM, J.K.; SMITH, R.; **“Automated Design of Total Water Systems”**, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 44, pp. 588-599, 2005.

GUPTA A, MANOUSIOUTHAKIS V. **“Waste reduction through multicomponent mass exchange network synthesis”**. Computers & Chemical Engineering. 18: S585-S590, Suppl. S 1994.

HALLALE N, FRASER DM. **“Supertargeting for mass exchange networks Part I: Targeting and design techniques”**. Chemical Engineering Research & Design. 78: (A2) 202-207 Mar 2000.

HERNÁNDEZ-SUÁREZ, R., CASTELLANOS-FERNÁNDEZ, J., ZAMORA, J.M., **“Superstructure decomposition and parametric optimization approach for the synthesis of distributed wastewater treatment networks”**, Industrial and Engineering Chemistry Research, 43, 2175-2191, 2004.

HUANG, C-H., CHANG, C-T., LING, H-C., **“A mathematical programming model for water usage and treatment network design”**, Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 2666-2679, 1999.

HUNGARO, L.M., **Desenvolvimento de algoritmo para síntese de tratamento distribuído para efluentes líquidos**, Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

JÖDICKE, G; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K; **“Wastewater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs”**; Computers and Chemical Engineering, vol. 25, pp. 203-215, 2001.

KARUPPIAH, R., GROSSMANN, I.E., **“Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes”**, Computers and Chemical Engineering, 30, 650-673, 2006.

KHOR, C.S., CHACHUAT, B., SHAH, N., “A superstructure optimization approach for water network synthesis with membrane separation-based regenerators”. *Computers and Chemical Engineering* 42, 48– 63, 2012.

KOPPOL, A.P.R., BAGAJEWICZ, M.J., DERICKS, B.J., SAVELSKI, M.J., “**On zero water discharge solutions in the process industry**”, *Advances in Environmental Research*, 8, 151-171, 2003.

KUMARAPRASAD, G.; MUTHUKUMAR, K. “**Design of mass exchange network and effluent distribution system for effective water management**”. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. 1580-1593, 2009.

KUO, W.C.J., SMITH, R., “**Effluent treatment system design**”, *Chemical Engineering Science*, 52 (23), 4273-4290, 1997.

LEE, S; PARK, S; “**Synthesis of mass exchange network using process graph theory**”; *Computers and Chemical Engineering*, vol. 20, Suppl., pp. S201-S205, 1996.

LINNHOF, B., HINDMARSH, E., **The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks**: *Chemical Engineering Science*, 1983, v. 38 (5).

MARIANO, J.B., **Impactos ambientais do refino de petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MARIANO-ROMERO, C.E., ALCOCER-YAMANAKA, V.H., MORALES, E.F., “**Multi-objective optimization of water-using systems**”, *European Journal of Operational Research*, 2006.

MARQUES, S.V.. **Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – Estudos de Casos**. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia Química), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

MELIN, T., JEFFERSON, B., BIXIO, D., THOEYE, C., DE WILDE, W., DE KONING, J., VAN DER GRAAF, J., WINTGENS, T., “**Membrane bioreactors technology for wastewater treatment and reuse**”, *Desalination*, v. 187, pp. 271-282, 2006.

MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., **Água na indústria - Uso racional e reúso**. São Paulo, Oficina de Textos, 2005.

MIRRE, R.C. **Recuperação e Reúso de Água na Indústria de Petróleo: Síntese de Redes de Transferência de Massa**. Rio de Janeiro EQ/UFRJ, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ. 2007.

MIRRE, R.C., SANTOS, R.P., DELGADO, B.E.P.C., PESSOA, F.L.P., **“Application of WSD procedure to petroleum industry”**, In: PROCEEDINGS OF THE 17th INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING (CHISA 2006), 9th CONFERENCE “PROCESS INTEGRATION, MODELLING AND OPTIMIZATION OF ENERGY SAVING AND POLLUTION REDUCTION”, CD-ROM, Prague, Czech Republic, 1-16, August, 2006.

MÓDENES, A.N., MENON, R., RAVAGNANI, M.A.S.S., **“Redução da emissão de poluentes líquidos por reutilização de água em processos industriais”**, Acta Scientiarum Technology, 25 (2), 127-132, Maringá, PR, 2003.

MOHAMMADNEJAD, S. BIDHENDI G.R.N e MEHRDADI N, **“Water pinch analysis in oil refinery using regeneration reuse and recycling consideration”**. Desalination 265, 255–265. 2011.

MONFARDINI, L., **“Tratamento de águas industriais – reúso e reciclo”**.

MORENO, R.A.M. **Estimativa do Potencial Poluidor nas Indústrias: o caso do Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005.

NAZAROV, V.I., ASYLOVA, K.G., LUKINSKAYA, N.G., **“Refinery wastewater desalting by means of reverse osmosis”**, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v. 15, pp. 278-281, 1979.

NG, D.K.S., FOO, D.C.Y, TAN, R.R. e TAN, Y.L. **“Ultimate flowrate targeting with regeneration placement”**. Chemical Engineering Research and Design, 85(A9): 1253–1267, 2007.

NG, D.K.S., FOO, D.C.Y, TAN, R.R. e TAN, Y.L., “**Extension of targeting procedure for "Ultimate Flowrate Targeting with Regeneration Placement" by Ng et al., Chem. Eng. Res. Des., 85 (A9): 1253-1267**” Chemical Engineering Research & Design, 86(10), 1182-1186, 2008.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **A ONU e a Água**. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2013.

ORGANIZATION OF AMERICAN STATES - OAS. **Desalination by reverse osmosis**. Disponível em: <<http://www.oas.org/DSD/publications/Unit/oea59e/ch20.htm>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2013.

PAPALEXANDRI, K.P., PISTIKOPOULOS, E.N., FLOUDAS,A., “**Mass exchange networks for waste minimization: a simultaneous approach**”, Transactions of International Chemical Engineering, 72 (A), 1994.

PERES, A.L., **Impactos da gestão de recursos hídricos no setor industrial**. Palestra para a disciplina de mestrado “Poluição Ambiental” do Programa de Planejamento Energético da COPPE/UFRJ, 03 de setembro de 2010.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. (eds), “**Perry’s Chemical Engineers’ Handbook**”. New York, McGraw Hill, 2007.

POMBO, F.R. **Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: desafios e oportunidades de racionalização**. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

PRAKOTPOL, D.; SRINOPHAKUN, T.; “**GAPinch: genetic algorithm toolbox for water pinch technology**”; Chemical Engineering and Processing, vol. 43, pp. 203-217, 2004.

PUIGJANER, L., ESPUÑA, A., ALMATÓ, M., “**A software tool for helping in decision-making about water management in batch process industries**”, Waste Management, 20, 645-649, 2000.

RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A., “**Application of membrane separation processes in petrochemical industry**”, Desalination, v. 235, pp.199-244, 2009.

RELVAS, S., MATOS, H.A., FERNANDES, M.C., CASTRO, P., PEDRO NUNES, C., “**AquoMin: a software tool for mass-exchange networks targeting and design**”, Computers and Chemical Engineering, 2007.

SANTIAGO, V.M.J., **Avaliação de Biorreator com membranas (MBR) no tratamento e reúso de efluentes da Petrobras**. Apresentação para o Simpósio de Processo de Separação com Membranas, 23 de julho de 2009.

SANTOS, R.P.; **Extensão e Automatização do Diagrama de Fontes de Água usado no Gerenciamento e Consumo de Água em Plantas Industriais**, Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/DEQ/UFRJ, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2007

SAVELSKI, M., BAGAJEWICZ, M., “**On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants**”, Chemical Engineering Science, 58, 5349-5362, 2003.

SZITKAI, Z., FARKAS, T., LELKES, Z., REV, E., FONYO, Z., KRAVANJA, Z., “**Fairly linear mixed integer nonlinear programming model for the synthesis of mass Exchange networks**”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 236-244, 2006.

SZKLO, A.S., **Fundamentos do refino de petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TAN, Y.L., MANAN, Z.A., FOO, D.C.Y., “**Retrofit of water network with regeneration using water pinch analysis**”, Process Safety and Environmental Protection, 85(B4): 305–317, 2007.

TAKAMA, N., KURIYAMA, T., SHIROKO, K., UMEDA, T., “**Optimal water allocation in a petroleum refinery**”, Computers and Chemical Engineering, 4, 251-258, 1980.

TEODOSIU, C., KENNEDY, M.D., VAN STRATEN, H.A., SCHIPPERS, J.C., **“Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes”**, Water Research, v. 33, n. 9, pp. 2172-2180, 1999.

TUDOR, R., LAVRIC, V, **“Dual-objective optimization of integrated water/wastewater networks”**, Computers and Chemical Engineering 35,) 2853– 2866, 2011.

ULLMER, C., KUNDE, N., LASSAHN, A., GRUHN, G., SCHULZ, K., **“WADOTM: Water design optimization – methodology and software for the synthesis of process water systems”**, Journal of Cleaner Production, 13, 485-494, 2005.

UNESCO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, A CIÊNCIA E A CULTURA. **Relatório Mundial Das Nações Unidas Sobre O Desenvolvimento Dos Recursos Hídricos 4**. Brasília, DF, 2012.

VANELLI, C.R. **Conservação de água em refinaria de petróleo: O caso da REVAP**. Universidade Federal De Itajubá. Itajubá: Pró-Diretoria de Pesquisa e PósGraduação, 2004.

VIERO, A.F., MELO, T.M., TORRES, A.P.R., FERREIRA, N.R. SANT'ANNA, G.L., BORGES, C.P., SANTIAGO, V.M.J., **“The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater”**, Journal of Membrane Science, v. 319, pp. 223 - 230, 2008.

WAGNER, J. **“Membrane filtration handbook practical tips and hints”**. 2nd ed. Minnetonka: Osmonics Inc., 2001. Revision 2. apud Mierzwa, J.C.; Hespanhol, I.; Água na Indústria – Uso racional e Reúso, Oficina dos textos, São Paulo, 2005.

WANG, Y.P., SMITH, R., **“Wastewater minimization”**, Chemical Engineering Science, v. 49, pp. 981-1006, 1994.

WILSON, S., MANOUSIOUTHAKIS, V., **“Minimum utility cost for a multicomponent mass exchange operation”**, Chemical Engineering Science, 53 (22), 3887-3896, 1998.

XUE DF, LI SJ, YUAN Y, YAO PJ. **“Synthesis of waste interception and allocation networks using genetic-alepex algorithm”**. Computers & Chemical Engineering. 24: (2-7), 1455-1460, Jul 15, 2000.

YANG YH, LOU HR, HUANG YL. **“Optimal design of a water reuse system in an electroplating plant”**. Plating and Surface Finishing. 86: (4), 80-84, Apr 1999.

ZHENG, P., FENG, X., QIAN, F., CAO, D., **“Water system integration of a chemical plant”**, Energy Conversion and Management, 47, 2470-2478, 2006.