Universidade Federal do Rio de Janeiro

Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Tese de Doutorado

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes

TPQBq/EQ

2008

Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

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

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

Rio de Janeiro
2008

Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em ciências em Engenharia Química.

Aprovada por:

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

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

_____
Prof.º Carlos Augusto Perlingeiro, D.Sc.

_____
Prof.ª Fabiana Valéria Fonseca de Araújo, D.Sc.

_____
Prof.º Ricardo Kalid, D.Sc.

_____
Prof.ª Márcia W. C. Dezotti, D.Sc.

_____
Prof.º Tito Lívio M. Alves, D.Sc.

Rio de Janeiro
Abril de 2008

D352s Delgado, Bernadete Elizardo Pereira da Costa.
Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de efluentes / Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado - 2008.
xix, 451 f.:il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Eduardo Mach Queiroz

1.Minimização de efluentes. 2. Regeneração diferenciada. 3. Tratamento Distribuído de Efluentes – Teses.
I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orient.) e Queiroz, Eduardo Mach (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Tecnologia de Processo Químicos e Biuoquímicos. III. Título.

Dedicatória

Aos meus pais, João e Henriette
ao meu marido, Luiz Otávio e
ao meu filho, Bernardo.

Agradecimentos

Aos meus pais pelo apoio e incentivo durante o trabalho.

Ao meu marido e meu filho Luiz Otávio pela paciência e incentivo.

Aos meus orientadores, Fernando L. P. Pessoa e Eduardo Mach Queiroz pelo treinamento e aprendizado adquiridos no desenvolvimento deste trabalho.

A todos as pessoas que de alguma forma incentivaram o desenvolvimento deste trabalho.

A Capes, pela bolsa de estudos.

DELGADO, Bernadete Elizardo Pereira da Costa. Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Eduardo Mach Queiroz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQBq, 2008. Dissertação (Doutorado em Ciência da Engenharia Química).

A disponibilidade de água para uso industrial estará reduzida nos próximos anos devido à poluição. O desenvolvimento de metodologias para minimizar o uso de água industrial e a geração de efluentes torna-se necessária. Neste trabalho foram desenvolvidos procedimentos para síntese de sistemas de regeneração diferenciada e para o tratamento final distribuído de efluentes, visando à mínima vazão de consumo de água e de efluente gerado, a seleção e determinação da seqüência de técnicas de tratamento, e o tratamento distribuído do efluente final. Para a regeneração diferenciada de contaminantes foram propostos dois algoritmos utilizando o Diagrama de Fontes de Água. O primeiro algoritmo tomou como tratamento de referência o que gerasse um fluxograma com mínimo custo anual total (MCAT) e o segundo tomou como base a menor concentração de entrada (CEM) das operações para determinar a concentração de água regenerada. A escolha entre os dois métodos propostos dependeu dos dados iniciais disponíveis. Os fluxogramas gerados com regeneração diferenciada estabeleceram metas de eficiência para a remoção dos contaminantes, mas não selecionaram os respectivos tratamentos. Dessa forma, na segunda etapa deste trabalho foi proposto um procedimento algorítmico para selecionar e determinar a seqüência das técnicas de tratamento (síntese do sistema de regeneração). Propriedades físicas, químicas e estruturais dos contaminantes, e a eficiência e o custo dos tratamentos foram utilizados como critérios para síntese do sistema de tratamento. O terceiro algoritmo desenvolvido teve como objetivo a síntese do tratamento distribuído de efluentes no final da planta e considerou restrições como múltiplos contaminantes, múltiplos tratamentos, tratamentos com concentração de entrada máxima, tratamentos com vazão máxima de entrada. Os algoritmos foram aplicados a diversos exemplos da literatura sendo obtidos resultados satisfatórios. Para cada exemplo alguns cenários foram obtidos com custos semelhantes ou menores que os da literatura.

DELGADO, Bernadete Elizardo Pereira da Costa. Synthesis of Wastewater Regeneration and End of Pipe Treatment Systems. Supervisors: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa and Eduardo Mach Queiroz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQBq, 2008. Thesis (Doctor in Science).

Water for industrial consumption tends to be reduced in the next years. The development of methodologies to minimize the industrial fresh water consumption and effluents generation becomes important. In this work were developed procedures to synthesize wastewater regeneration systems and the distributed wastewater end-of-pipe treatment system involving: external water consumption and wastewater flowrates minimization, selection and order of treatments and the distributed wastewater treatment. Two algorithms for differentiated regeneration of contaminants were proposed based on the Water Source Diagram (WSD); the first procedure was based on the minimum total annual cost (MTAC) to select the treatment and the second procedure was based on the minimum inlet concentration (MIC) as the wastewater regeneration concentration. The choice between the two procedures depends on the initial data available. Treatments efficiencies of each contaminant were calculated in the mass exchange network but do not indicate the treatment for each contaminant. Then, in the second step of this work, was proposed an algorithm procedure to select and order the treatments for each contaminant (regeneration system synthesis). Physical, chemical and structural properties of contaminants were taken as criteria to realize the treatment network system synthesis. The last developed procedure was applied to synthesize the distributed wastewater end-of-pipe treatment system, and took into account constraints as multiple contaminants, multiple treatments, treatments with maximum inlet concentration and treatments with maximum inlet flowrate. The proposed procedures were applied in several examples taken from literature and were achieved similar results. For each example some scenes were generated with similar or lower costs than the ones from literature.

Lista de Siglas

ANA – Agência Nacional de Águas

CEDAE – Companhia de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro

CEM – Concentração de Entrada Mínima

DFA – Diagrama de Fontes de Água

DFR – Diagrama de Fontes de Rejeitos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

IQA – Índice de Qualidade de Águas

MCAT – Mínimo Custo Anual Total

MINEA – Programa para Minimização de Efluentes Aquosos desenvolvido na tese de mestrado de Santos (2007).

PNRH – Plano Nacional de Recursos Hídricos

Regeneração – tratamento de efluentes dentro da planta, com o objetivo de reusar ou reciclar os efluentes entre as operações. Os contaminantes podem ter a mesma concentratação após o tratamento.

Reúso – reutilização do efluente de uma operação em outras operações, sem tratamento prévio (*reúso direto*) ou com tratamento prévio (*regeneração e reúso*).

Reciclo - reutilização do efluente de uma operação na mesma operação (reciclo local), ou passando antes por um tratamento para regeneração (*regeneração e reciclo*).

Regeneração Diferenciada – após o tratamento os contaminantes presentes no efluente apresentam concentrações distintas.

Sistema de Regeneração – conjunto de tratamentos em série para remoção de determinados contaminantes, e com objetivo de atingir concentrações tais que permitam o reúso ou o reciclo do efluente.

Tratamento final – Tratamento dos efluentes da planta para descarte em cursos de água.

Tratamento Final Distribuído ou Tratamento Distribuído de Efluentes – consiste em tratar os efluentes finais da planta, preferencialmente, separados. O objetivo é reduzir a vazão total de efluente tratado atendendo as concentrações de descarte dos contaminantes.

Tratamento Final Centralizado – consiste em misturar e tratar juntos todos os efluentes finais da planta.

Tratamento Final com Reciclo Externo – o efluente final da planta, após ser tratado, é enviado de volta para a planta.

Lista de Ilustrações

Lista de Quadros

Quadro 1.1 –Vazões de Retirada, Consumo e Retorno de Água e Respectivos Percentuais no ano 2000, no Brasil (ANA, 2005a) 2

Quadro 1.2 – Classificação das tecnologias para tratamento de efluentes (DOERR *et al.*, 1998).....7

Quadro 2.1 – Trabalhos usando métodos algoritmos-heurísticos-evolutivos 14

Quadro 2.2 – Classificação dos trabalhos quanto aos casos analisados.....16

Quadro 2.3 –Trabalhos usando métodos de programação matemática 26

Quadro 2.4 – Técnicas de tratamento e respectivas eficiências.....43

Quadro 2.5 – Eficiência dos processos de regeneração para contaminantes agrupados em sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.....44

Quadro 2.6 – Vazão mínima de água limpa (t/h).....84

Quadro 2.7 - Vazão mínima água limpa para regeneração e reúso e regeneração e reciclo.....85

Quadro 2.8 – Técnicas de Tratamento 86

Quadro 3.1 – Métodos de Síntese de Processos de Separação.....104

Quadro 3.2 – Identificação das propriedades envolvidas nos processos de separação.....111

Quadro 3.3 – Eficiência das principais técnicas de separação utilizadas para tratamento de efluentes líquidos.....112

Quadro 3.4 - Interferentes e restrições para aplicação de técnicas de separação para tratamento de efluentes líquidos.....114

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Dados do Problema para Um contaminante (YANG *et al.,* 2000) 52

Tabela 2.2 - Tratamentos viáveis para o contaminante SST e respectivas eficiências.....53

Tabela 2.3 - Custo das técnicas de tratamento viáveis.....54

Tabela 2.4- Técnicas de tratamento viáveis para regeneração e reciclo (MINEA).....55

Tabela 2.5 - Dados do Problema para Múltiplos contaminantes (YANG *et al.,* 2000).....62

Tabela 2.6 - Concentrações de SST em relação ao contaminante de referência DQO.....62

Tabela - 2.7 Concentrações de entrada de SST deslocadas em relação a DQO.....63

Tabela 2.8 - Tabela problema com concentrações ajustadas.....63

Tabela 2.9 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes DQO e SST.....65

Tabela 2.10 – Processos de regeneração viáveis para o contaminante de referência DQO.65

Tabela 2.11 – Custo operacional das técnicas de tratamento viáveis para regeneração e reciclo (MINEA).....66

Tabela 2.12 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes DQO e SST para opção de regeneração e reúso.....72

Tabela 2.13 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes DQO e SST para opção de regeneração descentralizada e reciclo (1.ªopção).....72
Tabela 2.14 - Meta de eficiência dos regenerados para os contaminantes DQO e SST para regeneração e reúso.....78
Tabela 2.15 - Meta de eficiência dos regenerados para os contaminantes DQO e SST para regeneração e reciclo.....78
Tabela 2.16 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes DQO e SST.....79

Tabela 3.1 – Etapas para síntese do processo de separação.....108

Tabela 3.2 – Propriedades.....110

Tabela 3.3 – Tarifa da água CEDAE por faixa de consumo 118

Tabela 3.4 – Tratamentos viáveis para o contaminante SST e respectivas eficiências.....121
Tabela 3.5 – Comparação do custo operacional total dos fluxogramas da Figura 3.1 com CFS, Figura 3.2 com tratamentos OI e CFS e Figura 3.3 com tratamentos OI e flotação.126
Tabela 3.6 – Tratamentos viáveis para os contaminantes DQO e SST com respectivas eficiências e preço ($/m^3) de efluente tratado.....127
Tabela 3.7 – Metas de eficiência.....128

Tabela 3.8 – Técnicas selecionadas.....128
Tabela 3.9 – Investimento fixo das técnicas de tratamento.....132
Tabela 3.10 – Dados do exemplo de WANG e SMITH (1994).....133
Tabela 3.11 – Resultado das propriedades de cada contaminante.....137
Tabela 3.12 – Razão entre os pares contaminante/água (r).....138
Tabela 3.13 –Seleção das técnicas de separação viáveis para os pares contaminante/água.....139
Tabela 3.14 – Técnicas selecionadas para remoção dos contaminantes.....140
Tabela 4.1 – Dados das correntes de efluentes.....163
Tabela 4.2 – Vazão Total de efluente tratado para cada eficiência.....172
Tabela 4.3 – Dados das correntes de efluentes do Exemplo 2.....180
Tabela 4.4 – Resultados do problema para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.....184
Tabela 4.5 – Dados das correntes de efluentes.....196
Tabela 4.6 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis.....197
Tabela 4.7 – Vazões tratadas.....199

Tabela 4.8 – Dados das correntes de efluentes.....203
Tabela 4.9 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis.....203
Tabela 4.10 – Vazões de efluentes tratados através de sistemas de tratamento centralizado e distribuído.....210
Tabela 4.11 – Dados das correntes de efluentes.....215
Tabela 4.12 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis.....215
Tabela 4.13 – Dados para avaliação econômica.....215

Tabela 4.14 – carga mássica removida.....216

Tabela 4.15 – Resultados de vazão tratada.....218
Tabela 4.16 – Dados das correntes de efluentes (GALAN e GROSSMANN, (1998)).....221
Tabela 4.17 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis.....221

Tabela 4.18 – Comparação dos Resultados.....230

Lista de Figuras

Figura 2.1a – Algoritmo de Máximo Reúso para Um Contaminante.....36
Figura 2.1b – Algoritmo de Regeneração Diferenciada baseado no mínimo custo anual total (MCAT) 47
Figura 2.1c – Algoritmo de Regeneração Diferenciada baseado na concentração de entrada mínima (CEM) 51
Figura 2.2 – DFA máximo reúso.....53
Figura 2.3 – DFA regeneração e reúso.....55
Figura 2.4 – DFA regeneração e reciclo.....56
Figura 2.5 – Fluxograma para regeneração e reúso.....56
Figura 2.6 – Fluxograma para regeneração e reciclo.....57
Figura 2.7 – DFA máximo reúso.....58
Figura 2.8a – DFA regeneração e reúso.....59
Figura 2.8b – DFA regeneração e reciclo.....59
Figura 2.9a – Fluxograma regeneração e reúso.....60
Figura 2.9b – Fluxograma regeneração e reciclo.....60
Figura 2.10 – DFA para máximo reúso, contaminante de referência DQO.....64
Figura 2.11 – DFA para regeneração e reúso com base no contaminante de referência DQO 67
Figura 2.12 – DFA para regeneração e reciclo com base no contaminante de referência DQO.....68
Figura 2.13 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO 69
Figura 2.14 – 1.ª opção Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência DQO.....70
Figura 2.14 – 2.ª opção: Fluxograma para regeneração e reciclo para contaminante de referência DQO.....71
Figura 2.15 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO com ajustes.....73
Figura 2.16 – 2.ª opção: Fluxograma para regeneração e reciclo para contaminante de referência DQO.....74
Figura 2.17 – DFA para regeneração e reúso com base no contaminante de referência DQO.....76
Figura 2.18 – DFA para regeneração e reciclo com base no contaminante de referência DQO.....77
Figura 2.19 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO 80
Figura 2.20 – Fluxograma para regeneração e reciclo 81
Figura 2.21 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO e com a concentração de SST ajustada 82
Figura 2.22 – Fluxograma para regeneração e reciclo para contaminante de referência DQO e com a concentração de SST ajustada 83
Figura 3.1 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas.....122
Figura 3.2 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas.....123

Figura 3.3 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas.....124
Figura 3.4 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO e com a concentração de SST ajustada.....130
Figura 3.5 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência e concentrações ajustadas pela eficiência.....131
Figura 3.6 – Fluxograma para regeneração e reúso com ajuste das concentrações.....134
Figura 3.7 – Fluxograma final para regeneração de 95% do contaminante A e reúso (0,75 ppm) e reúso.....141
Figura 4.1a – DFR para um contaminante e um tratamento distribuído com eficiência de 99%.....163
Figura 4.2a – Fluxograma para tratamento distribuído com 99% de eficiência.....164
Figura 4.1b – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 99%.....164
Figura 4.2b – Fluxograma para tratamento centralizado com 99% de eficiência.....164
Figura 4.3 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 98%.....165
Figura 4.4 – Fluxograma para tratamento com 98% de eficiência.....165
Figura 4.5 – Fluxograma para tratamento com 98% de eficiência e ajuste da concentração de descarte.....166
Figura 4.6 – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 98%.....166
Figura 4.7 – Fluxograma para tratamento centralizado com eficiência de 98%.....166
Figura 4.8a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 90%.....167
Figura 4.8b – Fluxograma para tratamento com 90% de eficiência.....167
Figura 4.9a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 90%.....168
Figura 4.9b – Fluxograma para tratamento com 90% de eficiência.....168
Figura 4.10a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%.....169
Figura 4.11a – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência.....169
Figura 4.10b – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%.....170
Figura 4.11b – Fluxograma para tratamento centralizado com 80% de eficiência.....170
Figura 4.12a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 60%.....171
Figura 4.13a – Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 60%.....171
Figura 4.12b – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 60%.....172
Figura 4.13b – Fluxograma para tratamento centralizado com 60% de eficiência..... 172
Figura 4.14 – DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 600 ppm e eficiência de 80%.....175
Figura 4.15 – Fluxograma para tratamento com concentração de entrada máxima de 600 ppm e 80% de eficiência.....176
Figura 4.16 – DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 200 ppm e eficiência de 80%.....176
Figura 4.17 – Fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 200 ppm e eficiência de 80%.....177
Figura 4.18a – DFR para tratamento com 80% de eficiência, sem concentração máxima de entrada e com vazão máxima de entrada de 40 t/h.....178
Figura 4.18b – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.....178
Figura 4.19a – DFR para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.....179

Figura 4.19b – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.....180
Figura 4.20 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.....181
Figura 4.21 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.....182
Figura 4.22 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%..... 183
Figura 4.23 - Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.....183
Figura 4.24 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%.....184
Figura 4.25 - Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% com ajuste de vazões.....185
Figura 4.26 - Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% com ajuste de vazões.....185
Figura 4.27 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.....186
Figura 4.28 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.....187
Figura 4.29 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.....187
Figura 4.30 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 50% para cada corrente de efluente.....188
Figura 4.31 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 50%.....188
Figura 4.32 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%..... 189
Figura 4.33 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.....190
Figura 4.34 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.....190
Figura 4.35 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.....191
Figura 4.36 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.....191
Figura 4.37 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% e vazão de entrada máxima.....192
Figura 4.38 - Fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada de 20 t/h e eficiência de 80%.....193
Figura 4.39 – Fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada e eficiência de 80% e ajuste de vazões.....194
Figura 4.40 – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....198
Figura 4.41– Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....198
Figura 4.42– Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima..... 199
Figura 4.43 – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....200

Figura 4.44 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....200
Figura 4.45a – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.....201
Figura 4.45b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.....201
Figura 4.46a – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.....202
Figura 4.46b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.....202
Figura 4.47a - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....205
Figura 4.48a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....205
Figura 4.49a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima com ajuste da concentração de descarte.....205
Figura 4.47b - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima..... 206
Figura 4.48b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....206
Figura 4.47c - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....208
Figura 4.48c – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....208
Figura 4.50a – Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima..... 209
Figura 4.50b – Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.....209
Figura 4.51 – DFR para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos T2 em série, contaminante de referência A.....217
Figura 4.52 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante A..... 217
Figura 4.53 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante A.....218
Figura 4.54 – DRF para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos T2 em série, contaminante de referência B.....219
Figura 4.55 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante B..... 220
Figura 4.56 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante B.....221
Figura 4.57 – DFR múltiplos contaminantes e tratamentos, contaminante de referência B 222
Figura 4.58a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência B..... 222
Figura 4.58b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência B.....223
Figura 4.59 – DFR múltiplos contaminantes e tratamentos, contaminante de referência A 224

Figura 4.60 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência contaminante A..... 224
Figura 4.61 – DRF para síntese simultânea com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos.....229
Figura 4.62 – Fluxograma para síntese simultânea do tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes e tratamentos.....229
Figura 4.63 - Fluxograma para síntese simultânea do tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes e tratamentos..... 230

Lista de Anexos

Anexo I - Exemplos de Síntese de Processos com Regeneração Diferenciada

AI1.1 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)(Takama et al., 1980).....252
AI1.2 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Concentração de Entrada Mínima CEM (Takama et al., 1980).....261
AI2.1 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)(Wang e Smith., 1994).....269
AI2.2 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Concentração de Entrada Mínima CEM (Wang e Smith., 1994).....290
AI3.1 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)(Gunaratnam et al., 2005).....303
AI3.2 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Concentração de Entrada Mínima CEM (Gunaratnam et al., 2005).....319
AI4.1 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)(Karuppiah e Grossmann,2006).....333
AI4.2 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Concentração de Entrada Mínima CEM (Karuppiah e Grossmann,2006).....349
AI5.1 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)(Karuppiah e Grossmann,2006).....362
AI5.2 – Aplicação do algoritmo DFA com seleção do Regenerador para Concentração de Entrada Mínima CEM (Karuppiah e Grossmann,2006).....374

Anexo II - Exemplos de Síntese de sistemas de tratamento de efluentes

AII.1 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Takama et al., 1980).....396
AII.2 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Gunaratnam et al., 2005).....403
AII.3 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Karuppiah e Grossmann, 2006) Exemplo 1.....417
AII.4 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Karuppiah e Grossmann, 2006) Exemplo 2.....420

Anexo III - Exemplos de Síntese de sistemas de tratamento distribuído de efluentes

AIII.1 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Karuppiah e Grossmann, 2006) Exemplo 1.....424
AIII.2 – Aplicação do algoritmo de síntese de sistemas de tratamento de efluentes (Karuppiah e Grossmann, 2006) Exemplo 2.....437

Anexo IV - Avaliação Econômica
Avaliação econômica.....441

Sumário

Capítulo 1 – Água e Efluentes em Processos Industriais

1.1 – Introdução 1
1.2 – O valor econômico da água e sua gestão.....4
1.3 – A síntese e Integração de Processos na Engenharia de Processos.....6
1.4 – Métodos para a Minimização de Efluentes Aquosos 8
1.5 – Objetivos 11
1.6 – Organização do presente trabalho.....12

Capítulo 2 – Síntese de Processos com Regeneração Diferenciada

2.1 – Introdução 13
2.2 – Minimização de Efluentes: Revisão Bibliográfica 14
2.2.1 – Métodos Algorítmicos-Heurísticos-Evolutivos 17
2.2.2 – Métodos de Programação Matemática 25
2.2.3 – Considerações Finais 32
2.3 – O Método do Diagrama das Fontes de Água (DFA) 33
2.3.1 – Algoritmo do DFA para Máximo Reúso com um Contaminante (Gomes, 2002) 33
2.3.2 – DFA Máximo Reúso com Múltiplas Fontes Externas, um Contaminante (Gomes, 2002) 37
2.3.3 – DFA Máximo Reúso com Processos com Perdas de Água, um Contaminante (Gomes, 2002) 37
2.3.4 – DFA Máximo Reúso com Processos com Vazão Fixa de Água, um Contaminante (Gomes, 2002 e Gomes et al., 2007).....37
2.3.5 – DFA Máximo Regeneração e Saída com Concentração Arbitrada, um Contaminante (Gomes, 2002) 38
2.3.6 – DFA Máximo Reúso para Múltiplos Contaminantes 39
2.4 – O Método do Diagrama de Fontes de Água (DFA) em Problemas com Regeneração Diferenciada 40
2.4.1 – Processos de Regeneração 43
2.4.2 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes.....44
2.4.2.1 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada e Reúso – Múltiplos Contaminantes e Seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT) 45
2.4.2.2 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada e Reciclo – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa 48
2.5 – O método do DFA em Problemas com Regeneração Diferenciada – Exemplos de Aplicação.....52
2.5.1 – DFA com Regeneração Diferenciada – Um Contaminante (Yang et al., 2000.....52

2.5.1.1 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MTAC) 53
2.5.1.2 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Regenerador para Concentração de Entrada Mínima (CEM).....57
2.5.2 – DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes (Yang et al., 2000).....61
2.5.2.1 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT) 61
2.5.2.2 – Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Regenerador para Concentração de Entrada Mínima (CEM) com Mínima Vazão de Água Limpa 75
2.6 – Discussão dos Resultados 84
2.7 – Conclusões Parciais do Capítulo 88

Capítulo 3 – Síntese de Sistemas de Tratamento

3.1 – Introdução 89
3.2 – Revisão bibliográfica sobre síntese de sistemas tratamento de efluentes 89
3.2.1 – Procedimentos baseados em Métodos Heurístico, Hierárquico, Termodinâmico....92
3.2.2- Procedimentos para síntese de processos de separação através de Programação Matemática 98
3.2.3 – Procedimentos de síntese de processos de separação através sistemas híbridos....100
3.2.4 – Procedimentos para síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos 102
3.3 - Procedimentos para a Síntese do Sistema de Regeneração de Efluentes Líquidos...107
3.3.1 - Algoritmo Proposto 107
3.3.2 – Informações Relevantes para Avaliação Econômica 118
3.4 – Síntese do Sistema de Regeneração de Efluentes Líquidos – Exemplos de Aplicação 120
3.4.1- Síntese do Sistema de Regeneração – Um Contaminante (Yang et al., 2000) 120
3.4.2- Síntese do Sistema de Regeneração – Múltiplos Contaminantes (Yang et al., 2000) 126
3.4.3- Síntese do Sistema de Regeneração – Múltiplos Contaminantes (Wang e Smith, 1994) 133
3.5 – Discussão de resultados 143
3.6 – Conclusões Parciais do Capítulo 144

Capítulo 4 – Síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes

4.1- Introdução.....145
4.2- Síntese de Processos para Tratamento de Efluentes - Revisão Bibliográfica 145
4.3 – O método do Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR).....157
4.3.1 – Algoritmo DFR para Um contaminante e Um tratamento.....158
4.3.1.1- Exemplo do algoritmo DFR para Um contaminante e Um Tratamento(Wang e Smith modificado, 1994).....162
4.3.2 - Algoritmo DFR para Um contaminante e Múltiplos tratamentos.....194
4.3.2.1 - Exemplo do Algoritmo DFR para Um contaminante e Múltiplos Tratamentos com concentração de entrada máxima (Wang e Smith, 1994).....196

4.3.2.2 - Exemplo do Algoritmo DFR para Um contaminante e Múltiplos Tratamentos com concentração de entrada máxima (Galan e Grossmann, 1998) 203
4.3.3 - DFR para Múltiplos Contaminantes e Um Tratamento 210
4.3.4 – DFR com Múltiplos Contaminantes e Múltiplos Tratamentos 211
4.3.4.1 – Exemplo do Algoritmo DFR para Múltiplos contaminantes e Múltiplos Tratamentos (Kuo e Smith, 1997) 215
4.3.5 – Síntese do DFR simultânea para Múltiplos Contaminantes e Múltiplos Tratamentos 225
4.3.5.1 – Exemplo de Aplicação do Algoritmo DFR para síntese simultânea com Múltiplos contaminantes e Múltiplos Tratamentos (Galan e Grossmann, 1998) 228
4.4 – Discussão dos Resultados 231
4.5 – Conclusão parcial do capítulo 233

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....234

Referências Bibliográficas 237

Capítulo 1

Água e Efluentes em Processos Industriais

1.1 - Introdução

A água é necessária em diversas atividades do dia a dia e, por conseguinte, são gerados efluentes aquosos com diferentes contaminantes. Considerando-se a distribuição do consumo de água por setores, é observado que no setor primário a irrigação agrícola na América do Sul é grande consumidora de água estando em torno de 62,7 km^3/ano, superando em volume inclusive o segmento industrial em 24,4 km^3/ano. Menor captação de água é destinada para o uso doméstico com 19,1 km^3/ano. Enquanto na Europa, o consumo de água para irrigação é maior, cerca de 141,1 km^3/ano, para a indústria são destinados 250,4 km^3/ano e para o uso doméstico 63,7 km^3/ano (RAVEN *et al.,* 1998, citados por TUNDISI, 2003). Na América do Sul, 59% da água é destinada para irrigação e 23% para as indústrias, enquanto na Europa, 55% da água é utilizada em indústrias e 31% na irrigação.

Os usos da água podem ser consuntivos (doméstico, agropecuário e industrial) e não consuntivos (hidroeletricidade, navegação, recreação e lazer). A demanda de água para usos consuntivos foi estimada pela Agência Nacional de Águas (ANA), sendo consideradas três classes de vazões: vazão de retirada pelo usuário, vazão de retorno e a vazão de consumo que é calculada pela diferença entre as vazões de retirada e de retorno. No ano 2000, a vazão de retirada para uso consuntivo foi de 1.592 m^3/s, sendo 53% desse total (841 m^3/s) efetivamente consumidos e 751m^3/s retornados para as bacias. O Quadro 1.1 mostra estas vazões por tipo de usuário no Brasil. Observa-se que 46 % da retirada destina-se à irrigação, 26% para abastecimento urbano, 18% para indústria, 7% demanda animal e 3% para abastecimento rural. Em relação às vazões efetivamente consumidas: 69% são para irrigação, 11% para abastecimento urbano, 11% para animais, 7% para indústrias e 2% abastecimento rural. O consumo efetivo industrial é baixo, entretanto há que se considerar a qualidade dos efluentes posteriormente gerados e os custos para seu tratamento, a fim de preservar os recursos hídricos.

Quadro 1.1 – Vazões de Retirada, Consumo e Retorno de Água e Respectivos Percentuais no ano 2000, no Brasil (ANA, 2005a)

Tipo de uso	retirada		Consumo		Retorno	
	m^3/s	% do total	m^3/s	% do total	m^3/s	% do total
Urbano	420	26	88	11	332	44
Industrial	281	18	55	7	226	30
Rural	40	3	18	2	22	3
Animal	112	7	89	11	23	3
Irrigação	739	46	591	69	148	20
TOTAL	1592	100	841	100	751	100

A *European Environmental Agency* e a Organização das Nações Unidas definem um quociente entre a vazão da retirada total anual e a vazão média (m^3/ano) de longo período para classificar os corpos d'água em excelente (<5%), confortável (5% a 10%), preocupante (10 a 20%), crítico (20 a 40%) e muito crítico (>40%). O Brasil apresenta perfil privilegiado, com as retiradas de água correspondendo à cerca de 1% da vazão média. Entretanto, por ser um valor médio, este resultado não representa a efetiva quantidade de água disponível para uso ao longo do ano devido aos períodos de estiagem.

A demanda de água para o setor industrial tem sido estimada de forma indireta e, em geral, dispersa em diferentes órgãos estaduais e federais. De uma forma geral, entre 60% e 70% das indústrias de pequeno e médio porte (cerca de 90% das empresas extrativistas e de base) utilizam redes públicas de abastecimento para captação e lançamento de seus efluentes. As grandes empresas adotam na sua maioria a captação e lançamento direto nos corpos d'água e fazem uso de maior volume. Nestas maiores empresas têm sido implementados sistemas de reúso de água e tratamento de seus efluentes, ao contrário das pequenas e médias empresas. (Plano Nacional de Recursos Hídricos – Caderno Setorial Indústria e Turismo, 2006).

O uso da água dentro do segmento industrial é destacado em refinarias de petróleo, indústrias têxteis, petroquímicas, de celulose e papel e cervejarias. Entretanto, o principal uso dentro destas plantas é diferente. Em refinarias de petróleo em torno de 95% da água

destina-se ao resfriamento sem contato e 5% para processos e atividades afins, enquanto em fábricas de papel e celulose 80% da água é utilizada em processos e atividades afins e apenas 20% destina-se para resfriamento sem contato. Na indústria têxtil são 60% para resfriamento e 40% para o processo (Plano Nacional de Recursos Hídricos - PNRH-Cadernos Setorial Indústria e Turismo, 2006).

Além do destino na utilização da água, outras situações caracterizam a preocupação com a água nos diversos segmentos industriais.

No setor de papel e celulose existe grande preocupação em relação ao acúmulo de determinados contaminantes, que não fazem parte do processo/produto, mas estão presentes em suas correntes (elementos não processáveis). Esses contaminantes podem se acumular no produto final, ou, ao serem controlados durante a etapa de fabricação do produto, podem dar origem a novos efluentes tóxicos. A lista destes contaminantes não é pequena, incluindo: cloretos, magnésio, potássio, alumínio, sílica, cálcio, manganês, cobre, ferro, fósforo, SST e DQO.

Na indústria de petróleo não é observado o acúmulo de elementos externos ao processo nas correntes. Porém, os efluentes de uma refinaria de petróleo, provenientes de diversas etapas do refino, também possuem diversos contaminantes, entre os quais pode-se citar: amônia, sulfetos, cianetos, fenóis e óleo. Para uma refinaria de médio porte, o efluente pode ter as seguintes características: volume específico de 0,5 m^3/t, concentrações específicas de sólidos suspensos totais (SST) de 12,5 g/t, demanda química de oxigênio (DQO) de 50 g/t, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 12,5 g/t, nitrogênio total de 10 g/t, hidrocarbonetos de 12,5 g/t e fenóis de 0,125 g/t (LEPRINCE, 2001).

Assim, no setor industrial não existem soluções uniformes para o tratamento de efluentes. Cada processo possui características próprias com relação ao consumo de água e à qualidade e vazão dos efluentes gerados. Até mesmo fábricas de um mesmo segmento possuem consumos de água e geração de efluentes diferentes, não somente quanto à vazão, mas também em relação à característica de seus efluentes, devido à não similaridade de fontes de abastecimento de água, do uso de equipamentos distintos para executar etapas equivalentes do processo e da qualidade da matéria-prima empregada. Por outro lado, na agricultura e no uso residencial (urbano), a qualidade dos efluentes é mais uniforme e assim os tratamentos disponíveis e utilizados para recuperação da água são padronizados.

1.2 – O valor econômico da água e sua gestão

As legislações atuais estão cada vez mais rigorosas quanto à qualidade do efluente descartado, sendo cobradas taxas diferenciadas para a captação de água de acordo com a qualidade do efluente descartado.

O custo pelo consumo da água pelo princípio poluidor/pagador tem desencadeado o desenvolvimento de sistemas inovadores de tratamento e tem incentivado o reúso da água para fins industriais. Entretanto, GIBBONS (1987) *apud* TUNDISI (2003), argumenta que o custo da água ainda é inferior se comparado com custos de energia, serviços e capital, havendo assim a tendência em considerá-lo baixo na formação dos preços dos produtos industrializados. Porém, a nova política de definição do custo da água, relacionando-o com o uso e o princípio poluidor/pagador, pode aumentar esses custos e levar à necessidade de considerar o mesmo nas indústrias.

Na França, em 1 de março de 1993, foram estabelecidas novas metas para descarte de efluentes de refinaria de petróleo, onde é previsto inclusive o reciclo de efluentes do sistema de resfriamento, de vapor e da água de serviço (LEPRINCE, 2001). No Brasil, a Lei Nacional para o Gerenciamento de Recursos Hídricos (Lei 9433 de 1997) define a Política Nacional de Recursos Hídricos, que prevê a cobrança de taxas diferenciadas para a captação da água e condições de descarte de efluentes para todos segmentos da indústria.

A gestão e planejamento dos recursos hídricos integram processos conceituais (adoção do modelo de bacia hidrográfica como unidade de planejamento), processos tecnológicos (uso de tecnologias de proteção, conservação, recuperação e tratamento) e processos institucionais (integração entre setores privado, público, usuários e universidade). Para o gerenciamento adequado das bacias hidrográficas, TUNDISI (2003) destaca a necessidade da participação de vários componentes: Universidade (diagnóstico qualitativo e quantitativo dos problemas, elaboração de banco de dados, apoio na implementação de políticas públicas, no desenvolvimento metodológico e na introdução de novas tecnologias), setor público (implantação de políticas públicas, projetos de conservação e informação) e setor privado (desenvolvimento tecnológico e financiamento de tecnologias em parceria). TUNDISI (2003) também considera a possibilidade de reúso apenas no âmbito de águas de abastecimento urbano e indica técnicas de recuperação de bacias através de ecotecnologias (tecnologias de baixo custo, como: biomanipulação, controle hidráulico, remoção de sedimentos, aeração de sedimentos, cobertura de sedimentos). Quanto à integração pesquisa, gerenciamento e políticas públicas, destaca a

base de dados sustentada pela pesquisa científica para gerar informações necessárias à tomada de decisões visando a implantação de políticas públicas.

Neste contexto, o subprograma IV.1 do Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) busca incorporar o desenvolvimento tecnológico à gestão dos recursos hídricos. Este subprograma visa preencher as lacunas detectadas sobre as disponibilidades, usos e impactos em relação às águas subterrâneas e superficiais, bem como no desenvolvimento científico e tecnológico, e de inovação na utilização da água pelas diversas atividades econômicas. Outras linhas de pesquisa referem-se ao uso de técnicas de captação de água de chuva, pesquisa sobre escoamento superficial (poluição difusa) e métodos e técnicas de controle para redução dos impactos nos corpos d'água. Finalmente, o subprograma visa investigar as relações entre recursos hídricos e mudanças climáticas para conservação dos ecossistemas de água doce e florestal.

Atualmente, a cobrança pelo uso de recursos hídricos está de fato implementada somente na bacia do rio Paraíba do Sul e nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PNRH, 2006). Para análise da qualidade da água nas bacias, a Agência Nacional de Águas (ANA) utiliza o Índice de Qualidade de Águas (IQA), que envolve nove parâmetros indicadores de contaminação de esgotos domésticos ou cargas orgânicas de origem industrial. Entretanto, cursos d'água podem estar poluídos por substâncias tóxicas que estão presentes nos indicadores para o cálculo do IQA, como metais pesados e agrotóxicos (PNRH, 2006).

Segundo dados do IBGE (Pesquisa do Perfil dos Municípios Brasileiros – Meio Ambiente – 2002), o assoreamento de corpos d'água (53%) seguido da poluição da água (38%) representam os principais problemas ambientais informados pelos Municípios (IBGE, 2005). As principais causas da poluição da água são o despejo de esgoto doméstico, o uso de agrotóxicos/fertilizantes na agricultura, resíduos de animais e disposição inadequada de resíduos sólidos. A poluição orgânica de origem industrial apresentou redução em São Paulo devido à reutilização dos efluentes das usinas de açúcar e de álcool no processo de *fertirrigação* (PNRH, 2006).

A água ainda não é um insumo que afete de forma relevante os custos operacionais do setor industrial, mesmo considerando os custos de seu tratamento e do tratamento dos efluentes. Eles são suplantados pelos custos com matérias primas e mão- de-obra, bem como dos materiais acessórios e utilidades, energia e outros fatores, como o transporte. Assim, as sanções e as demandas dos órgãos ambientais, além de compromissos quanto à

responsabilidade social e a necessidade de certificação ambiental, são os fatores determinantes na adoção de práticas conservacionistas pelas indústrias. Com objetivo de atender as metas e exigências do PNRH, o setor industrial brasileiro tem implementado programas que visam a eficiência na utilização da água e na diminuição da poluição.

1.3 - A Síntese e Integração de Processos na Engenharia de Processos

A Síntese e Análise de Processos são atividades pertinentes da Engenharia de Processos. A etapa de Síntese consiste na seleção de equipamentos de processo e a interligação entre estes com objetivo de atingir determinadas metas como, por exemplo, vazão mínima de consumo de água ou mínimo custo anual total. A Análise de Processos consiste na previsão e avaliação do desempenho do processo. A previsão utiliza um modelo matemático para obter dimensões dos equipamentos, vazões de produtos, de matérias primas, utilidades e outros insumos. A partir destes é feita a avaliação que consiste em estimar custos de investimento, a receita e os custos de produção (PERLINGEIRO, 2005).

De forma geral, os métodos de síntese e integração de processos encontrados na literatura baseiam-se em regras heurísticas, conceitos de termodinâmica e métodos de otimização. Existe uma sobreposição significativa entre os métodos e a tendência atual é para a sua utilização conjunta. Uma solução inicial pode ser obtida através da aplicação de regras heurísticas e conceitos termodinâmicos, sendo depois usada para obter a solução final através de métodos evolutivos ou de métodos numéricos de otimização.

A Síntese de Processos pode ser dividida em quatro blocos: reação, separação, integração e controle.

Em específico, a Síntese de Processos para Tratamento de Efluentes Aquosos pode ter dois enfoques: i) Síntese do tratamento final de efluentes descentralizado ou distribuído, visando o seu descarte; ii) Síntese de sistemas de regeneração para reúso ou reciclo de água em processos.

As técnicas de separação podem ser classificadas quanto ao destino do efluente tratado. DOERR *et al*. (1998) classificaram as tecnologias para tratamento segundo a finalidade e o destino do efluente, conforme mostra o Quadro 1.2, em três tipos: i) regeneração de efluentes (*in-plant treatment*), ii) tratamento final de efluentes para descarte e iii) tratamento final para reciclo externo (reciclo do final da planta para o processo).

Quadro 1.2 – Classificação das tecnologias para tratamento de efluentes (DOERR *et al.*, 1998)

Tecnologia	Regeneração	Tratamento Final do Efluente para Descarte	Tratamento Final do Efluente para Reciclo Externo
Carvão ativado	X	X	X
Centrifugação	X	X	X
Oxidação Química	X	X	X
Cristalização	X		X
Eletrodiálise	X	X	X
Evaporação	X	X	X
Filtração	X	X	X
Flotação		X	X
Sedimentação	X	X	X
Troca iônica	X	X	X
Membranas	X	X	X
Precipitação		X	X
Extração solvente	X	X	X
Stripping	X	X	
Tratamento Biológico		X	X

A regeneração tem por objetivo reduzir a carga de contaminante para fins de reúso do efluente em outra operação ou seu reciclo para a mesma operação, sendo realizado de forma distribuída na planta. Na regeneração as metas ambientais para o descarte do efluente não precisam ser atingidas.

O tratamento final de efluentes para descarte tem a finalidade de reduzir a carga de contaminantes até a sua concentração de descarte em corpos receptores de água, definida pela legislação ambiental vigente.

O tratamento de efluentes para reciclo externo tem por objetivo possibilitar a reutilização do efluente final da planta novamente no processo. O motivo desta classificação justifica-se pelas características próprias das técnicas de tratamento, e da necessidade ou não de atender a demanda de água no processo. Para reciclar o efluente

final da planta a sua concentração poderá ser maior ou menor que a meta de concentração para descarte. Para reciclar o efluente final da planta a concentração deverá ser menor ou igual à concentração máxima de entrada da operação para a qual o efluente será reciclado.

Pode-se ainda classificar os processos de tratamento de efluentes aquosos no final da planta industrial em: centralizados ou distribuídos. O tratamento final centralizado consiste em misturar todos os efluentes provenientes da planta industrial e enviá-los juntos para tratamento. O tratamento final distribuído consiste em selecionar as correntes de efluentes que devem ser misturadas para tratamento e aquelas que devem ser tratadas separadamente. No tratamento final distribuído de efluentes são seguidas regras heurísticas objetivando tratar a menor vazão e a maior carga mássica na síntese da rede com menor custo operacional e de investimento (HÚNGARO, 2005).

Os resultados da síntese do sistema de tratamento final centralizado ou distribuído de efluentes e da síntese de sistemas de regeneração, consistem em gerar um fluxograma com o seqüenciamento das técnicas de tratamento selecionadas para atingir as concentrações limites estabelecidas por órgãos ambientais para descarte do efluente líquido em corpos receptores de água ou para atingir concentração para reúso/reciclo respectivamente. Regras heurísticas baseadas na diferença entre propriedades dos componentes e relacionadas às propriedades das técnicas de tratamento podem ser utilizadas para seleção de técnicas de tratamento e obter uma solução inicial. A análise de custo permite identificar o fluxograma final dentre os gerados através da busca em árvore de estados ou através da evolução do fluxograma inicial.

1.4 – Métodos para a Minimização da Vazão de Efluentes Aquosos através Regeneração e Reúso ou Regeneração e Reciclo

O estudo de Sistemas de Integração Mássica ou da Síntese de Redes de Trocadores de Massa (RTM) apresentou grande crescimento a partir da década de 80 em função da redução da disponibilidade de recursos hídricos em âmbito mundial. O custo crescente com a captação de água e com o tratamento de efluentes industriais confere atualmente ao problema relevante importância para o setor industrial, principalmente para aqueles que consomem um grande volume de água como: papel e celulose, refinarias de petróleo e cervejarias.

Neste contexto a síntese de redes de trocadores de massa tem o foco específico na minimização da vazão do consumo de água e conseqüentemente da geração de efluentes aquosos. A solução de problemas de minimização da vazão de consumo de água e de efluentes pode ser obtida através de duas metodologias principais: procedimentos algorítmicos e programação matemática. Estão aqui incluídos como métodos algorítmicos aqueles que utilizam regras heurísticas, evolutivas, hierárquicas e termodinâmicas. O método Diagrama de Fontes de Água (DFA) é um método algorítmico.

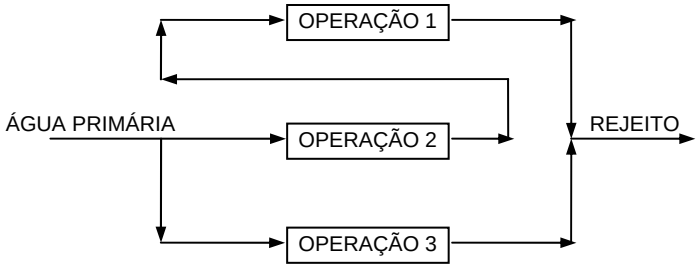
Existem também os métodos gráficos se baseiam na Tecnologia Pinch e apresentam dificuldades em resolver sistemas com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos. Embora a programação matemática permita considerar estes sistemas maiores, existe a dificuldade de representar as restrições do processo nas equações do modelo matemático e também de sua utilização por engenheiros de processo. Por outro lado, os métodos algorítmicos podem ser aplicados a sistemas com múltiplos contaminantes e tratamentos, permitem considerar restrições de processos industriais e apresenta maior facilidade para utilização por engenheiros de processo. Porém, não garantem obter a ótima, ou seja, a mínima vazão de consumo de água ou o mínimo custo anual total. Dessa forma surgiram recentemente métodos híbridos onde uma solução obtida por método algorítmico é otimizada através da programação matemática.

Os problemas de síntese de redes visando a Minimização de Efluentes podem ser organizados nos seguintes grupos: (i) problemas com reúso; (ii) problemas de regeneração com reúso; e (iii) problemas de regeneração com reciclo. A seguir é apresentada a principal característica de cada um destes grupos:

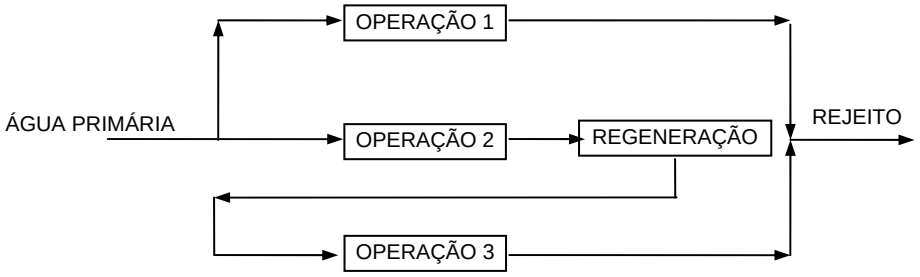
- Reúso: o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa outra operação. Desta forma, consegue-se reduzir o consumo de água primária (Figura 1a).
- Regeneração com reúso: o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração (Figura 1b).

- Regeneração com reciclo: o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, é reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente há uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na sua carga de contaminantes (Figura 1c).

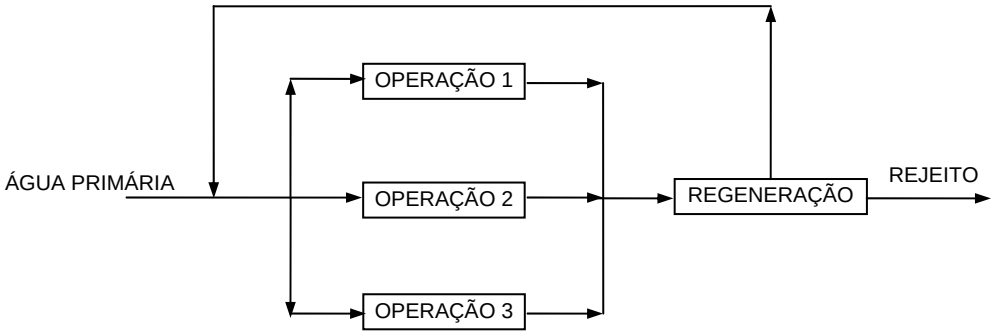
É importante diferenciar a regeneração com reúso da regeneração com reciclo, já que o reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração. Ao mesmo tempo na regeneração com reúso a vazão de água regenerada é limitada, diretamente ligada às vazões que são regeneradas.



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Minimização da geração de efluentes via (a) reúso; (b) regeneração com reúso; (c) regeneração com reciclo (Gomes, 2002).

1.5 Objetivos

Neste trabalho pretende-se estender a aplicação do procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água (DFA) para regeneração diferenciada de contaminantes, englobando a síntese de sistemas de tratamento de efluentes em processos com a presença de múltiplos contaminantes.

A vantagem desse método heurístico é a garantia de solução viável para o problema de síntese, mesmo que não represente um ótimo matemático global. Os cálculos com DFA são rápidos e fáceis podendo ser feitos manualmente. Os resultados podem ser obtidos com maior rapidez através da implementação do algoritmo em programa computacional, usando uma linguagem de programação ou mesmo planilha eletrônica.

Desta forma, o objetivo geral desta tese é desenvolver procedimento para a síntese de fluxogramas de processos visando a redução do impacto ambiental de processos químicos em recursos hídricos através da minimização de efluentes aquosos e/ou dos contaminantes industriais nestas correntes, bem como de suas vazões.

Para atingir este objetivo geral serão perseguidos os seguintes objetivos específicos:

1. Ampliar a metodologia DFA para a síntese de processos com regeneração diferenciada;

2. Estabelecer um algoritmo para a síntese de sistemas com regeneração diferenciada para o tratamento no final do processo;
3. Estabelecer algoritmo para a síntese do tratamento distribuído de efluentes.

A regeneração diferenciada consiste na remoção de contaminantes em quantidades diferentes através de determinada técnica de tratamento, tal qual ocorre em processos reais. Com isto a concentração de saída dos contaminantes após cada tratamento é diferente. Para que os diferentes contaminantes atinjam determinadas metas de concentração para descarte ou para o reúso é necessária a síntese do sistema de tratamento de efluentes. Neste trabalho propõe-se utilizar o método DFA para síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes aquosos e da rede com mínimo consumo de água usando regeneração diferenciada para atingir o objetivo geral.

1.6 Organização do Presente Trabalho

O capítulo 2 apresenta uma extensão do algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA) para a síntese de processos com regeneração diferenciada e reúso / reciclo de água. No capítulo 3 é desenvolvido um procedimento para a síntese de sistemas de regeneração de efluentes. No capítulo 4 é apresentado um procedimento para a síntese do sistema de tratamento final e distribuído de efluentes. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões e no capítulo 6 as referências bibliográficas. No Anexo I são apresentados exemplos da metodologia proposta no capítulo 2, no Anexo II são apresentados exemplos da síntese do sistema de regeneração, no Anexo III são apresentados exemplos de tratamento final e distribuído de efluentes e no Anexo IV uma breve avaliação econômica dos fluxogramas de sistemas de regeneração de efluentes.

Capítulo 2

Síntese de Processos com Regeneração Diferenciada

2.1 Introdução

As abordagens para a solução de problemas de Engenharia de Processos como um todo e, em particular na Integração de Processos visando a minimização do consumo de água, podem ser divididas em três grandes grupos: (1) programação matemática, (2) métodos algorítmico-heurístico-evolutivos com base em propriedades termodinâmicas, e (3) métodos híbridos. Estes últimos métodos foram desenvolvidos incluindo fatores ambientais e outros como saúde e segurança na análise do problema, com o emprego de métodos heurísticos de forma a reduzir o número de possíveis soluções e fornecer uma solução inicial para resolução final do problema através da programação matemática. No presente trabalho é adotada uma metodologia com base no Método do Diagrama de Fontes de Água (DFA) de GOMES *et al*.(2007a), que está inserido no segundo grupo, ou seja, é um método algorítmico-heurístico-evolutivo.

Neste capítulo será apresentado um procedimento para síntese de processos para a redução da vazão de água, considerando a possibilidade de regeneração e/ou reúso das correntes. Quando da utilização da regeneração, esta será tratada com eficiências e técnicas de tratamento diferentes para cada contaminante (regeneração diferenciada).

Este capítulo está subdividido como descrito a seguir. No item 2.2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre métodos para a minimização de efluentes líquidos. Esta revisão aborda de forma ampla os procedimentos de síntese de processos para minimização de efluentes líquidos através do reúso de água, com ou sem a presença de processos de regeneração. No item 2.3 é feita uma apresentação do Método do Diagrama de Fontes de Água (DFA), pois o presente trabalho o toma como base para as propostas aqui efetuadas. No item seguinte, o 2.4, é apresentada a proposta de modificação no DFA para tratar processos com regeneração diferenciada. No final desse capítulo, o item 2.5 mostra dois exemplos de aplicação do algoritmo aqui proposto e no item 2.6 são apresentadas conclusões parciais.

2.2 Minimização de Efluentes - Revisão Bibliográfica

A Integração de Processos voltada para a síntese de redes de equipamentos onde ocorre transferência de massa teve sua origem em métodos de síntese de redes de trocadores de calor, sendo estendida para outras áreas como, por exemplo, uso eficiente de hidrogênio, minimização do uso de água em processos e minimização de emissões.

O trabalho de TAKAMA *et al*. (1980) é um dos primeiros com relevância na área de minimização de efluentes. Usando como exemplo uma refinaria, com múltiplos contaminantes, ele formula um problema de restrições lineares com função objetivo não-linear, que é resolvido por método de programação matemática não linear envolvendo o tratamento distribuído de efluentes e considerando as possibilidades de reúso e regeneração.

Após o trabalho de TAKAMA *et al.*(1980), há um conjunto de autores que utilizam a programação matemática na solução de diversos modelos ligados à minimização de efluentes líquidos. Entre vários, pode-se citar alguns mais recentes: DOYLE e SMITH (1997), JÖDICKE *et al*. (2001), DUNN *et al.* (2001b), TAN e CRUZ (2004), GABRIEL e EL-HALWAGI (2005), GUNARATNAM *et al*. (2005), KARUPPIAH e GROSSMANN (2006) e ALVA-ARGÁEZ *et al*. (2007).

Como o presente trabalho está focado nos métodos algorítmicos-heurísticos-evolutivos, há a seguir um levantamento mais detalhado de alguns trabalhos relevantes na área. O Quadro 2.1 apresenta, em ordem cronológica, um resumo de alguns destes trabalhos discutidos em mais detalhes a seguir (item 2.2.1).

Quadro 2.1 – Trabalhos usando métodos algoritmos-heurísticos-evolutivos

Trabalhos	Aplicação	Método
1 – EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1989)	Vazão mínima de agente de separação de massa (ASM)	Tabela de intervalos de composição e, Curva composta das operações
2 - WANG e SMITH (1994a)	Um e Múltiplos Contaminantes, Reúso, Regeneração e Reúso, Regeneração e Reciclo	Gráfico curva composta das operações e curva limite de suprimento de água, intervalos concentração
3 – WANG e SMITH (1995)	Um e Múltiplos Contaminantes, Restrição de Vazão, Perda de vazão,	Gráfico curva composta limite (Diagrama *pinch*) e intervalo concentração:

	Múltiplas Fontes de Água. 2 exemplos e um estudo de caso.	Reúso + Reciclo local e Regeneração e Reúso
4 - OLESEN e POLEY (1997)	Um contaminante	Water Pinch para meta de consumo de água e, fluxograma por inspeção
5 - KUO e SMITH (1998)	Um contaminante, Regeneração e Reúso	Método gráfico
6 – EL-HALWAGI e NOUREADIN (1999)	Manufatura de combustível sintético, Um contaminante Regeneração e Reúso	Intervalos de concentração e condições operacionais (T e P)
7 - CASTRO *et al*. (1999)	Um contaminante, Reúso, Regeneração e Reúso	Grade de concentrações
8 - GÓMEZ *et al*. (2000)	Um contaminante, Reuso	Grade de concentrações
9 - FENG e SEIDER (2001)	Um contaminante, diversos exemplos da literatura, Reúso	Curva composta limite, Grade de Concentrações, Redes de água (fonte interna principal de água). Fluxograma simplificado da rede de água ($C_{ext.}$, C_{pinch}, maior C_S),
10 - DUNN e WENZEL (2001a)	Um contaminante, Reúso, Exemplos da literatura	Diagrama *pinch* + Diag. *Mapping*)
11 – GOMES (2002)	Um e Múltiplos Contaminantes, Exemplos da literatura, Reúso, Regeneração e Reúso/Reciclo	Diagrama de Fontes de Água (DFA)
12 - WANG *et al*. (2003)	Múltiplos contaminantes, diversos exemplos da literatura, Reuso	Curva composta limite e Redes de água (fonte interna principal de água), fator de economia ($C_{ext.}$, C_{pinch}, maior C_S)
13- DELGADO (2003)	Um e Múltiplos Contaminantes, Exemplos da literatura, Estudos de Casos Industriais Reúso, Regeneração Diferenciada e Reúso/Reciclo	Diagrama de Fontes de Água (DFA)
14 – HÚNGARO (2005)	Um e Múltiplos contaminantes, Síntese de sistemas de tratamento de efluentes	Algoritmo heurístico
15- MAGALHÃES (2005)	Refinaria, um contaminante, Regeneração (Centralizada x Distribuída) e Reúso	Diagrama de Fontes de Água (DFA)
16 - CUNHA *et al*. (2005)	Refinaria, múltiplos contaminantes, Máximo Reúso	DFA

17 – HIGA e PENHA (2006)	Refinaria, múltiplos contaminantes, Regeneração e Reúso	DFA
18 – FENG *et al.* (2007)	Regeneração e Reúso	Método gráfico
19 – SANTOS (2007)	Máximo reúso, Múltiplos contaminantes, Regeneração e reúso/reciclo	DFA

O Quadro 2.2 identifica os trabalhos numerados no Quadro 2.1 conforme o procedimento analisado, contemplando: reúso, máximo reúso, reúso com vazão fixa, regeneração e reúso, regeneração e reciclo, e tratamento distribuído de efluentes.

Quadro 2.2 – Classificação dos trabalhos quanto aos casos analisados

Trabalho	Reúso	Máximo Reúso	Reúso + Reciclo Local (vazão fixa), Reúso e Perda de vazão	Regeneração e Reúso	Regeneração e Reciclo	Regeneração Diferenciada	Tratamento Distribuído de Efluentes (TDE)
1		x					x
2	x			x	x		
3		x		x	x		
4			x	x			
5				x			
6				x			
7	x	x		x			
8	x	x					
9	x	x					
10	x	x		x			
11	x	x	x	x	x		
12	x	x					
13	x	x	x	x	x	x	
14							x
15				x		x	x
16	x	x					

17	x	x	x	x			
18				x			
19		x	x	x	x		

Observa-se no Quadro 2.2 que não foi encontrado na literatura um trabalho no qual tenha sido desenvolvido um procedimento que considere a regeneração diferenciada de contaminantes. DELGADO (2003) considerou todas as restrições encontradas nos processos industriais simultaneamente, e a regeneração diferenciada consistiu em concentrações de contaminantes diferentes após o tratamento na síntese de fluxogramas através do DFA. O regenerador foi selecionado com base na caracterização dos contaminantes no efluente através de análises laboratoriais.

2.2.1 Métodos Algorítmicos-Heurísticos-Evolutivos.

EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1989, 1990a) introduziram o conceito de rede de equipamentos de transferência de massa, através da curva composta de operações, onde um ou múltiplos contaminantes provenientes de um conjunto de correntes com alta concentração são transferidos para um conjunto de correntes com baixa concentração. Eles apresentaram um procedimento gráfico para definir metas de consumo de água em processos, através de curvas compostas semelhantes às da Integração Energética.

WANG e SMITH (1994) estenderam o procedimento da Tecnologia do Ponto de Estrangulamento (Tecnologia *Pinch*) para a Integração Mássica e, usando o conceito de curva composta limite e transferência vertical, estimaram metas para o consumo mínimo de água em sistemas com um contaminante e múltiplos contaminantes. A regeneração **não diferenciada** de correntes de água também foi considerada. Posteriormente, Wang e Smith (1995) apresentaram uma extensão da metodologia, considerando correntes com restrição de vazão, perdas de vazão ao longo do processo e múltiplas fontes de água. Conceitos de reciclo local e divisão de operações foram introduzidos. O método de WANG e SMITH (1994) não é adequado para todas as situações. Um exemplo é a falha em determinar a meta de consumo mínimo de água quando são introduzidos processos de regeneração, devido ao deslocamento da concentração *pinch.* Outro problema deste método é a necessidade de dividir operações para atender a meta de consumo mínimo de água. Esta

divisão é praticamente impossível de ser realizada em situações práticas. Além disso, o procedimento torna-se muito complexo quando múltiplos contaminantes estão presentes.

Para contornar estas dificuldades, KUO e SMITH (1998) desenvolveram um novo método, o qual prevenia a divisão de operações e tornava mais fácil a compreensão do impacto causado pela introdução da regeneração (localização e número de unidades). Foi proposta a síntese de redes que combinam a distribuição de água limpa e de efluente tratado, introduzindo o conceito de fontes principais de água (*water mains*). Fontes principais de água são fontes e sumidouros intermediários de água. As regras de síntese propostas não foram demonstradas.

Os métodos apresentados anteriormente têm uma abordagem gráfica, o que causa limitações para a solução de problemas com mais de três operações e três contaminantes. Uma vantagem é a determinação da vazão mínima de água antes da síntese do fluxograma da rede de operações.

Visando transpor os problemas relacionados ao método de WANG e SMITH (1994), CASTRO *et al.* (1999) propuseram um procedimento baseado em grades de concentração no qual a meta de consumo mínimo de água e a síntese da rede de operações que usam água são obtidas simultaneamente. O procedimento foi aplicado em sistemas com um contaminante e considerou o reúso como única alternativa para reduzir a vazão de efluentes líquidos. Um algoritmo para obtenção de metas de consumo de água considerando regeneração e reúso também foi apresentado, porém resultou na proposta de divisão de operações na rede final.

O procedimento proposto por NOUREADIN e EL-HALWAGI (1999) está baseado em intervalos de concentração para determinar metas de consumo de água. Primeiro um método gráfico, Diagrama Path, foi utilizado para verificar a carga de contaminantes nas operações e a necessidade de mudanças nas condições operacionais. Posteriormente foram utilizados os intervalos de concentração para estabelecer metas de consumo de água. O método proposto foi exemplificado em uma planta de combustíveis sintéticos. O objetivo principal do artigo foi introduzir o conceito e o procedimento para o cálculo de metas com o uso de intervalos de concentração. No exemplo apresentado foi estimada a meta para vazão de efluentes líquidos com um único contaminante. Para múltiplos contaminantes o número de equações geradas seria muito grande, sendo a maior dificuldade do método representar todos os processos através de equações matemáticas.

HALLALE e FRASER (1998, 2000a, 2000b) definiram metas para consumo mínimo de água a partir da análise do custo anual total mínimo comparando o custo

operacional anual e o custo de investimento anual estimados para diversos valores de força motriz (ε), diferença de composição mínima necessária para ocorrer a transferência de massa. O método se baseia em intervalos de concentração para determinar a força motriz mínima para o menor custo anual. No primeiro trabalho, os autores apresentaram o cálculo da vazão mínima de água através do diagrama de curvas compostas, conforme procedimento de WANG e SMITH (1994), com o cálculo das concentrações máximas através da relação de solubilidade do dióxido de enxofre em água, considerando como força motriz uma diferença de concentração mínima (ε) fixa. Calcularam ainda a força motriz mínima para o menor custo anual total. Isto permitiu estimar as concentrações máximas para o consumo mínimo de água através do procedimento gráfico de WANG e SMITH (1994). Apresentaram também cálculo com múltiplas fontes de água. No segundo trabalho, o procedimento foi aplicado a exemplos onde foram considerados agentes de separação de massa externos. Foram resolvidos três exemplos: (i) utilizando dois agentes de separação de massa (ASM), um interno e um externo, (ii) considerando um agente de separação de massa em cada lado do ponto *pinch*, a fim de representar no problema as forças motrizes (ε) correspondentes às diferentes relações de equilíbrio de cada ASM, (iii) transferência de massa com múltiplos contaminantes, considerando-se o sulfeto de hidrogênio e um segundo contaminante, o dióxido de carbono. No terceiro trabalho, apresentaram um exemplo mais detalhado considerando diversas variáveis do sistema. Esses trabalhos focaram a transferência de massa em equipamentos específicos como destilação e absorção, visando o menor consumo de água.

BAGAJEWICZ (2000) apresentou uma revisão sobre procedimentos para projeto e *retrofit* de redes de água. Os métodos foram divididos em dois grupos: i) resolução de problemas de mínimo consumo de água com reúso de efluentes e ii) síntese da rede de tratamento de efluentes. Embora tenha sido realizada uma revisão de todos os métodos existentes, o autor enfatizou que métodos de programação matemática poderiam fornecer soluções ótimas globais e importantes soluções sub-ótimas quando conceitos de projeto fossem empregados na construção do modelo. Porém, em trabalho na mesma época, SAVELSKI e BAGAJEWICZ (2000) enfatizaram a importância do desenvolvimento de métodos algorítmicos, devido a não garantia de soluções ótimas quando problemas de reúso de água são resolvidos através da programação matemática, já que a natureza não linear das restrições envolve o uso de programação não linear, levando à dificuldade de convergência para a solução ótima global.

SAVELSKI e BAGAJEWICZ (2000) apresentaram quatro teoremas para condições ótimas necessárias para o problema de reúso de água com um contaminante. Com base nestas condições ótimas para um contaminante foi proposto um procedimento para máximo reúso de água e efluentes (método *WaterSave*). Este procedimento permite a resolução de problemas com número limitada de contaminantes e de operações manualmente, tendo sido aplicado a dois exemplos da literatura (WANG e SMITH, 1994 e OLESEN e POLEY, 1997).

BAGAJEWICZ *et al*. (2000) apresentaram o *retrofit* de uma refinaria considerando múltiplos contaminantes. O procedimento aplicado consistiu na combinação de um algoritmo de busca em árvore de estados com a representação de todas as soluções viáveis e do uso de programação matemática para busca da solução ótima global. As condições consideradas necessárias para solução ótima de problemas com múltiplos contaminantes foram: pelo menos um contaminante alcança a concentração máxima de saída em todas operações que utilizam água, e para uma solução ser ótima, então em cada operação a concentração de saída do contaminante de referência não é menor que (é maior que) a concentração das correntes de efluentes combinadas na entrada da operação. O contaminante de referência do processo é obtido através do cálculo da vazão mínima de água limpa necessária para remover a carga de cada contaminante no processo (em todas as operações). O contaminante de referência é aquele que corresponde a maior dessas vazões.

GÓMEZ *et al*. (2001) desenvolveram um procedimento algorítmico que pode ser resolvido manualmente baseado na construção de grades de concentração e na proposta de WANG e SMITH (1994a). Após o consumo mínimo de água ser determinado pelo método gráfico de WANG e SMITH (1994), o método requer que seja construída uma grade de concentração utilizando concentrações máximas de entrada e saída. Todos processos são alocados nesta grade e são calculadas as vazões de água nos intervalos de cada processo, priorizando o uso de água proveniente da própria operação, depois o reúso de água proveniente de outras operações e finalmente o uso de fontes externas de água. Ao final, as vazões utilizadas em todos os intervalos de uma mesma operação são somadas. Este procedimento foi sugerido por KUO e SMITH (1998) e demonstrado por GÓMEZ *et al.* (2001). O exemplo de OLESEN e POLEY (1997) foi resolvido utilizando este método e o resultado obtido para vazão de consumo de água foi o mesmo (157,14 t/h). O método torna-se trabalhoso se forem consideradas muitas operações.

FENG e SEIDER (2001) utilizaram o conceito de fonte principal interna de água (reservatórios) para desenvolver uma estrutura de fluxogramas com reúso de água

considerando apenas um contaminante. A preocupação principal do procedimento algorítmico foi posicionar as fontes internas de água a fim de simplificar o fluxograma. O procedimento utiliza intervalos de concentração para representar o fluxograma final, porém nestes intervalos são representadas apenas as vazões de cada operação, e somente três concentrações: a concentração da fonte externa (0 ppm), a concentração da fonte interna principal e a maior concentração de efluente final (maior concentração de saída máxima). A concentração da fonte interna principal de água é determinada previamente, sendo localizada de forma a ter uma grande vazão (de entrada e saída) e conseqüentemente fica localizada próxima à concentração *pinch*. O procedimento foi aplicado a cinco exemplos da literatura e os resultados obtidos apresentaram um consumo de água maior, porém foi argumentado que a estrutura final da rede foi simplificada. Em todos exemplos apresentados a fonte interna principal foi a concentração *pinch*, exceto no exemplo 2 onde, segundo o método adotado, as operações acima do *pinch* não precisariam de água. Neste caso, a fonte interna principal de água foi a primeira concentração de saída abaixo do *pinch*. As metas de vazões de reúso estimadas são maiores porque apenas a partir da concentração *pinch* (fonte interna principal de água) é realizado o reúso de água, enquanto CASTRO *et al.* (1999) e GOMES *et al.* (2007a) reutilizam a partir do término da operação.

DUNN e WENZEL (2001a) desenvolveram técnica gráfica em dois estágios para número indefinido de correntes em processos industriais reais, mas com apenas um contaminante. No primeiro estágio, o diagrama *pinch* é utilizado para identificar metas para: consumo mínimo de água, vazão de água reciclada e de reúso, e a concentração *pinch* para processos industriais. No segundo estágio, diagramas fonte-sumidouro são utilizados para identificar a rede de água com reúso e reciclo e redes alternativas para atingir essas metas. Um estudo de caso é incluído para ilustrar a metodologia proposta.

O procedimento algorítmico Diagrama de Fontes de Água (DFA), proposto por GOMES (2002), pode ser considerado como um aperfeiçoamento dos procedimentos de CASTRO *et al.* (1999) e de GÓMEZ *et al.* (2000). O DFA consiste na representação das concentrações das operações de entrada e saída em intervalos e utiliza regras heurísticas para o cálculo de vazões que atendam a transferência de massa em cada intervalo. O procedimento algorítmico DFA é capaz de considerar diversas situações como: (i) reúso, (ii) múltiplas fontes de água, (iii) perdas de vazão ao longo do processo, (iv) restrição de vazão, (v) regeneração e reúso e (vi) regeneração e reciclo. Assim, o DFA considera todas possibilidades propostas por WANG e SMITH (1995), mas com resolução bem mais simples.

GOMES (2002) e GOMES *et al*. (2007) mostram também a aplicação do DFA em sistemas com múltiplos contaminantes. Foi criada uma representação para considerar a transferência simultânea de todos contaminantes, em relação a um contaminante de referência. Em alguns exemplos o fluxograma final obtido precisa ter alguma vazão corrigida para atender as concentrações máximas permitidas. Isto indica a necessidade de uma melhor avaliação do método para escolha do contaminante de referência. Além disso, em problemas com regeneração e reúso, todos contaminantes são regenerados até a mesma concentração fixa, como nos outros métodos disponíveis na literatura.

A fim de considerar a regeneração diferenciada dos contaminantes no DFA, na dissertação de mestrado (DELGADO, 2003) foi proposto um novo procedimento para obter concentrações de contaminantes diferentes após a regeneração, e para selecionar regeneradores com eficiência diferenciada para cada contaminante, que no presente trabalho será estendido e incorporado ao procedimento de síntese. Na tese de mestrado, o procedimento DFA foi aplicado em sistemas industriais. Foram coletadas amostras de efluentes para análise e caracterização dos contaminantes. Um procedimento para obter dados industriais foi desenvolvido. A síntese do DFA foi realizada considerando simultaneamente algumas restrições de processos industriais, a saber: operações com perda de vazão, operações com ganho de vazão, operações com vazões fixas, e múltiplas fontes externas de água. Os fluxogramas foram gerados considerando o máximo reúso de água e efluentes e considerando a regeneração para reúso ou para reciclo. A comparação entre a vazão de consumo mínimo de água limpa obtida em um fluxograma com reúso de efluentes da planta na torre de resfriamento com a opção de reúso do efluente da torre em outras operações foi também relatado no estudo de caso de uma refinaria de petróleo na dissertação de DELGADO (2003), onde foi obtida redução de 13 % na vazão de água limpa em relação ao fluxograma inicial, considerando múltiplos contaminantes.

Visando à análise de problemas com múltiplos contaminantes, SALVELSKI e BAGAJEWICZ (2003) apresentaram novas regras heurísticas para reúso de água em refinarias e plantas de processos. Foi demonstrado que pelo menos um contaminante atinge a concentração máxima na saída de uma operação que usa água limpa, porém não foram resolvidos exemplos considerando esta possibilidade de múltiplos contaminantes.

WANG *et al.* (2003) estenderam o procedimento algorítmico desenvolvido por FENG e SEIDER (2001) para um contaminante para a síntese de processos envolvendo múltiplos contaminantes. Foi proposto um "fator de economia de água". O enfoque continuou sendo a localização da primeira fonte interna principal de água (concentração

pinch) para construção do diagrama com três concentrações. Foi também estabelecido que a prioridade para abastecimento de água com a fonte interna deveria ser dada à unidade de processo que poderia ter a maior redução no consumo de água (fator de economia de água). Porém quando é considerada apenas uma fonte interna, os resultados são maiores que os encontrados para meta mínima de consumo de água obtida na primeira etapa do procedimento pelo método gráfico de WANG e SMITH (1994), sendo necessário adicionar mais uma fonte interna de água. De forma geral, foi concluído que é necessária mais de uma fonte interna de água para atender o consumo mínimo de água.

EL-HALWAGI *et al.* (2003) apresentaram um método gráfico rigoroso, via aplicação de programação dinâmica, para minimizar o uso de água através de opções de segregação, mistura, reúso e reciclo considerando um contaminante. Primeiro o problema foi formulado matematicamente através de técnicas de programação dinâmica para fornecer um procedimento de resolução sistemático que indicasse: o estágio de decisão (cada operação é um estágio), função objetivo de cada estágio e, o estado de cada estágio (conexão entre estágios sucessivos). As características da resolução obtida através da programação dinâmica foram utilizadas para determinar as metas de vazão de consumo de água e efluente através do uso de métodos gráficos (carga x vazão) baseados na tecnologia *pinch.* Porém, não foram estimados os custos de cada estrutura e não foram considerados processos de regeneração. O procedimento foi aplicado a três exemplos da literatura. O primeiro foi de SORIN e BEDARD (1999) com seis operações. O resultado obtido para o consumo de água foi o mesmo (200 t/h) e foram identificados dois pontos de concentração *pinch*. O segundo exemplo de POLEY e POLEY (2000) obteve o mesmo resultado de 70 t/h e assim como HALLALE (2002), foi capaz de identificar a concentração *pinch* em 150 ppm. O terceiro exemplo foi de JACOB *et al*.(1957) com 54 operações e 10 fontes de água. O mínimo descarte de água foi de 34292 t/min e o mínimo consumo de 1342 l/min. Resultado menor que o de JACOB *et al*. (1957). O trabalho procura determinar a localização da concentração *pinch* para regeneração, mas não utilizam esta opção de síntese.

CZINER *et al.* (2004) desenvolveram um método baseado em múltiplos critérios e análise hierárquica para síntese de processos considerando integração mássica. A representação hierárquica do problema consistiu em dividi-lo em três atributos relevantes de decisão: custo, segurança e emissões ambientais. Embora não tenha sido demonstrada a integração mássica do processo para reúso de água, foi observada a tendência atual em considerar fatores ambientais e segurança na síntese de processos.

EL-HALWAGI *et al.* (2004) utilizaram o conceito de *cluster* para conservar as propriedades das correntes durante a síntese de processos. Dessa forma, a síntese de processos pôde ser otimizada com base na integração de propriedades dos componentes. Através de balanço de massa foi redefinida a localização das correntes, conservando as propriedades *clusters* dentro e entre as correntes. O problema de integração de propriedades foi baseado dentro do domínio de *clusters* e novas regras foram estabelecidas para técnicas gráficas e técnicas de visualização para identificação de misturas ótimas de correntes e sua alocação nas unidades. A seleção de valores ótimos do índice de propriedades foi também desenvolvida e técnicas gráficas foram derivadas para identificação e ajuste de propriedades. A nova técnica foi ilustrada com um exemplo de recuperação de fibras na indústria de manufatura de papel.

Visando a minimização simultânea da vazão de água regenerada e de água limpa, FENG *et al*. (2007) desenvolveram um procedimento gráfico para determinar a mínima vazão de água regenerada e a meta de concentração da água regenerada. A mínima vazão de água regenerada e sua respectiva concentração de entrada no regenerador foram relacionadas com a forma geométrica da curva composta limite das concentrações da planta e com a concentração da água após a regeneração. A concentração ótima de entrada no regenerador não se baseou na concentração *pinch*.

Em termos de trabalhos desenvolvidos no **GIPQ** (Grupo de Integração de Processos da Escola de Química), podem ser considerados, após as dissertações de GOMES (2002) e de DELGADO (2003), os trabalhos a seguir.

HÚNGARO (2005) desenvolveu um procedimento algorítmico para a síntese do tratamento distribuído de efluentes visando minimizar a vazão a ser tratada. O procedimento considerou: i) um contaminante com e sem concentrações de entrada máxima para os tratamentos e ii) múltiplos contaminantes com e sem especificações de concentração de entrada máxima dos tratamentos. Foram obtidos resultados de vazão de efluente tratada iguais ou superiores quando comparado com exemplos da literatura. O procedimento foi então utilizado para síntese do sistema de tratamento de efluentes do Laboratório de Bioprocessos do Programa de Engenharia Química (PEQ) – COPPE – UFRJ. A vazão para tratamento distribuído de efluentes foi menor que no tratamento centralizado em todos os casos. Atualmente, a coleta de efluentes no laboratório é distribuída como resultado da iniciativa do trabalho de HÚNGARO (2005).

MAGALHÃES (2005) avaliou a regeneração centralizada e distribuída dos efluentes de uma refinaria de petróleo através do DFA. Foi observado menor vazão de consumo externa de água com DFA para regeneração centralizada. O custo anual total do fluxograma sintetizado a partir da regeneração centralizada também foi menor que para a regeneração descentralizada. A melhor opção foi a regeneração centralizada com eficiência de 100%, tanto economicamente quanto em relação ao consumo de água, aproximando-se do descarte zero de efluentes, com circuito de água fechado. No entanto o circuito fechado pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

CUNHA *et al.* (2005) aplicaram o DFA para máximo reúso de água em refinaria de petróleo considerando a presença de um e múltiplos contaminantes. Foi obtida uma redução de 14% na vazão de consumo de água limpa considerando o problema com apenas um contaminante e uma redução de 7% considerando múltiplos contaminantes. Foi desenvolvida planilha em Excel para agilizar os cálculos do DFA com múltiplos contaminantes.

HIGA e PENHA (2006) aplicaram o DFA para regeneração e reúso de água em refinaria de petróleo considerando a presença de múltiplos contaminantes. No modelo do fluxograma simplificado da refinaria foi obtida redução de 19,1% na vazão de consumo de água limpa (de 43,4 t/h para 35,1 t/h), considerando o reúso de água tratada na estação de tratamento de despejos industriais. No caso real onde o consumo de água limpa é de aproximadamente 150 t/h, a redução foi de cerca de 5,5%, ou seja, para 141,7 t/h.

SANTOS (2007) apresentou uma extensão e Automatização do Diagrama de Fontes de Água, usado no através do desenvolvimento de uma planilha eletrônica para Minimização de Efluentes Aquosos (MINEA) para o Gerenciamento e Consumo de Água em Plantas Industriais. Foram considerados múltiplos contaminantes e foi sugerido um critério para escolha do contaminante de referência com base na vazão da operação.

2.2.2 Métodos de Programação Matemática

Apesar do objetivo principal do presente trabalho não estar voltado para métodos que utilizem técnicas de programação matemática, neste item são apresentados alguns trabalhos que fazem uso da técnica. O Quadro 2.3 apresenta, em ordem cronológica, um resumo de alguns destes trabalhos.

Quadro 2.3 – Trabalhos usando métodos de programação matemática

Trabalhos	Aplicação	Método
1 – TAKAMA *et al.* (1980)	Máximo reúso, Regeneração e Reúso, Múltiplos Contaminantes, Tratamento Distribuído de Efluentes.	Programação não linear
2 – EL-HALWAGI *et al*. (1996)	Um contaminante, regeneração e reúso/reciclo.	Programação não linear inteira mista (PNLIM)
3 – DOYLE e SMITH (1997)	Máximo Reúso	Programação linear (PL) e Programação não linear (PNL)
4 - JÖDICKE *et al*. (2001)	Máximo Reúso	Programação linear inteira mista (PLIM), modelagem no CPLEX do GAMS
5 – DUNN e WENZEL (2001b)	Múltiplos contaminantes	Modelo de transbordo e Programação não linear (PNL)
6 – KOPPOL *et al*. (2003)	Um contaminante (Regeneração e Reúso). Múltiplos contaminantes (Regeneração e reúso e Tratamento Distribuído)	Programação não linear (PNL)
7 – TAN E CRUZ. (2004)	Máximo reúso	*Symetric fuzzy linear programming* (PL) e métodos gráficos (Tec. *Pinch*)
8 – PRAKOTPOL E SRINOPHAKUN (2004)	Um contaminante (máximo reúso e regeneração e reciclo), Múltiplos contaminantes (máximo reúso)	Algoritmos genéticos e programação não linear inteira mista (PNLIM)
9 – GABRIEL e EL-HALWAGI (2005)	Um contaminante (Regeneração e reúso)	Programação matemática não linear inteira mista (PNLIM) e programação dinâmica
10 – GUNARATNAM *et al*. (2005)	Múltiplos contaminantes, Regeneração e reúso e Tratamento final de efluentes.	Programação não linear inteira mista (PNLIM)
11 – KARUPPIAH e GROSSMANN (2006)	Múltiplos contaminantes, Regeneração e reúso e Tratamento final de efluentes.	Programação não linear (PNL)
12 - ZHENG *et al*. (2006)	Múltiplos contaminantes, máximo reúso	Programação não linear inteira mista (PNLIM)
13- ALVA-ARGAÉZ (2007)	Múltiplos contaminantes, máximo reúso	Programação não linear (PNL)
14 – RELVAS *et al.* (2007)	Um e Múltiplos contaminantes, Máximo reúso, Regeneração e reúso, Regeneração e reciclo.	Programação não linear inteira mista (PNLIM)

O trabalho de TAKAMA *et al*. (1980), citado anteriormente, envolve programação não linear considerando a minimização de efluentes através regeneração e reúso e o tratamento distribuído. Posteriormente EL-HALWAGI *et al*. (1996) utilizaram programação matemática para a síntese de redes de regeneradores de massa em conjunto com a rede de integração de massa para redução na emissão de poluentes (gasosos e aquosos). Esta abordagem forneceu sugestões e melhorias em relação à síntese de redes de trocadores de massa convencional com reúso/reciclo, incluindo a etapa de regeneração.

DOYLE e SMITH (1997) utilizaram a representação do problema em superestruturas para síntese de fluxogramas de processo com máximo reúso de água e múltiplos contaminantes através de programação matemática. No desenvolvimento das equações do modelo matemático foi considerada concentração de saída fixa com objetivo de resolver o problema por método de programação linear. Depois considerou a quantidade de massa transferida fixa o que tornou o problema não-linear, resolvendo o problema através de programação não linear. Os autores sugeriram uma representação gráfica para fornecer indicações, a partir do ponto *pinch*, de quais operações precisariam de mudanças para obter melhores metas, operações que precisariam de dados mais acurados e onde regeneração seria útil para reduzir o consumo de água. Foram resolvidos dois exemplos da literatura citados por WANG e SMITH (1994). A programação matemática permitiu a resolução de problemas com maior número de operações e múltiplos contaminantes, e forneceu o resultado para a vazão mínima e custo mínimo com água limpa. Entretanto os autores sugerem o uso da representação gráfica para visualizar, na região abaixo do *pinch*, os pontos de processos onde seriam necessários dados mais precisos, modificações no processo para reduzir o consumo de água e a introdução da regeneração (concentração de água regenerada).

JÖDICKE *et al.* (2001) utilizou programação matemática linear inteira mista para síntese de fluxogramas com reúso de efluentes aquosos. A resolução do modelo matemático é realizada com o solver CPLEX do GAMS. As restrições foram geradas em uma matriz conectividade, a qual representava todas as correntes de efluentes e todas possibilidades de reúso. O trabalho buscou contornar dois problemas relacionados à síntese de fluxogramas com reúso de efluentes em plantas industriais: restrições quanto ao reúso de água, as quais foram representadas na matriz conectividade, e o custo com tubulações.

Para sistemas com múltiplos contaminantes, DUNN e WENZEL (2001b) utilizaram programação matemática. A técnica compreende um programa de otimização não linear para minimizar o descarte de efluente (ou maximizar o efluente reciclado) baseado no

modelo de transbordo para alocar as correntes dentro do processo. O procedimento foi ilustrado com o estudo de um caso industrial, incluindo o uso de técnicas de tratamento de efluente.

KOPPOL *et al.* (2003) utilizou programação matemática linear. Na solução de problemas com único contaminante foi adotado o modelo de SAVELSKI e BAGAJEWICZ (2001) para regeneração e reúso, o qual permite gerar diversos fluxogramas com o mesmo consumo de água limpa. Assim foi adicionada uma segunda etapa para minimizar os custos com água regenerada. Para múltiplos contaminantes foi utilizado o modelo de BAGAJEWICZ e RIVAS (2000) o qual incluía o tratamento distribuído de efluentes para descarte final. KOPPOL *et al*. (2003) reformularam o modelo ainda através da metodologia de busca em árvore, para permitir o reúso das correntes de efluente final tratadas. Com isto buscaram zerar o descarte de efluentes em quatro casos industriais, procurando demonstrar a relação entre os custos da água limpa, da água regenerada e da concentração de descarte do efluente final para gerar fluxogramas com mínimo custo anual total. O custo mínimo não representou descarte zero de efluentes.

TAN e CRUZ (2004) desenvolveram um procedimento para síntese de redes de água associando *symmetric fuzzy linear programming* (SFLP) com métodos gráficos. As restrições do modelo foram utilizadas para contornar a dificuldade de obter dados precisos (incertezas) na solução de problemas de integração mássica como a carga mássica necessária para aplicação de métodos gráficos ou a concentração máxima de entrada utilizada nos procedimentos tipo fonte/sumidouro. Segundo os autores, o procedimento poderia ser útil na resolução de problemas industriais reais onde a incerteza dos dados obtidos é grande devido à dificuldade na medição de vazões e concentrações de correntes.

PRAKOTPOL e SRINOPHAKUN (2004) desenvolveram procedimento para minimizar o consumo de água na indústria química através de reúso, utilizando algoritmos genéticos e programação não linear inteira mista. Para problemas com um e múltiplos contaminantes, o algoritmo genético foi utilizado para busca de soluções iniciais. Os custos não foram considerados no problema de otimização. O procedimento foi aplicado a um exemplo considerando um contaminante e máximo reúso, um contaminante e regeneração com reciclo e múltiplos contaminantes com máximo reúso. Os resultados obtidos foram iguais ou melhores (vazão de água menor) que os encontrados na literatura e as configurações do fluxograma ficaram diferentes. O procedimento utiliza programação matemática (PNLIM) e precisou ser associado a um método algoritmo para evitar soluções ótimas locais.

GABRIEL e EL-HALWAGI (2005) utilizaram programação matemática para síntese de processos com minimização da vazão de consumo de água e de tratamento de efluentes através da regeneração e reúso. O objetivo foi desenvolver um procedimento de otimização para mínimo custo anual total com fontes de água limpa, regeneradores e tratamento final de efluentes, bem como determinar a localização das fontes-sumidouros, selecionar e determinar a eficiência de regeneradores. Uma representação estrutural das soluções alternativas foi inicialmente apresentada utilizando a estrutura fonte-intercepção-sumidouro. Devido às não convexidades do modelo matemático, foram feitas diversas simplificações para facilitar a reformulação do problema em programação linear. Conceitos de fontes de subcorrentes e decomposição de interceptores foram utilizados para facilitar a reformulação do problema. Estimativas para eficiência de intercepção (regeneração) e custo foram feitas em uma etapa de pré-síntese para não comprometer a precisão dos modelos. Foram considerados dois processos de intercepção: evaporação e cristalização. A reformulação do problema permitiu sua resolução através de programação linear e considerando todo o processo. Foi apresentado um estudo de caso para ilustrar o procedimento proposto. Entretanto a discretização do regenerador não considerou a variação na concentração da corrente de entrada nos sub-regeneradores para situações onde um único regenerador não é suficiente para atingir a meta de concentração de saída. Nestes casos a concentração de entrada é variável. Ou seja, é incorreto considerar a concentração de entrada fixa nos sub-regeneradores. Isto foi corrigido nas restrições com o cálculo da concentração de saída do regenerador em função da concentração de entrada. O procedimento foi aplicado a um estudo de caso com três fontes, dois sumidouros e três regeneradores (*stripping*, troca iônica e adsorção com carvão ativado). O fluxograma final não utiliza fonte externa de água limpa e trata 30 t/h de efluente. São regenerados 53 t/h da fonte 3 através *stripping* para reúso no sumidouro 2.

GUNARATNAM *et al*. (2005) realizaram a síntese do sistema de tratamento final de efluentes e do sistema de regeneração simultaneamente através de programação não linear inteira mista. O método compara o custo operacional com água limpa e de investimento com tratamento de efluentes, permitindo também incluir neste último o custo com tubulação (comprimento e material) e bombeamento para síntese do fluxograma com mínimo custo anual total. Outras restrições físicas foram consideradas como o número máximo de correntes em misturadores e a vazão. Primeiro uma solução inicial é obtida através da linearização do problema considerando concentração de saída máxima fixa e concentração de saída dos tratamentos igual a zero para todos contaminantes. A segunda

etapa utilizou programação não linear para remover o reúso de baixas vazões, considerando como critério de convergência as vazões da etapa anterior fixas e redução à zero da soma das cargas mássicas ganhadas e perdidas. As concentrações de saída são recalculadas e fixadas no modelo não linear para determinar novas vazões. Essas vazões são fixas no modelo linear e este critério é repetido até a convergência. Três estudos de caso foram resolvidos. No primeiro exemplo foi destacado que ao incluir o custo com tubulação e bombeio tornou-se possível obter fluxogramas mais simples como, por exemplo, ao limitar a entrada de somente duas correntes em misturadores. O procedimento foi aplicado a problemas visando: i) a minimização de consumo de água com regeneração e reúso ou reciclo, ii) síntese de tratamento final de efluentes e iii) síntese simultânea do sistema de tratamento e do processo com mínimo consumo de água. Entretanto a metodologia não garante a síntese do fluxograma ótimo global.

KARUPPIAH e GROSSMANN (2006) realizaram a síntese do sistema hídrico de processos químicos incluindo regeneração e tratamento final de efluentes através da programação não linear e não convexa, ou seja, non-convex Generalized Disjunctive Programming (GDP) considerando a possibilidade de escolha de diferentes técnicas de tratamento. Termos bi-lineares do balanço de massa (vazão x concentração) fornecem o limite mínimo inicial calculado pelo relaxamento do termo também não linear da função custo para a busca em árvores de estados (*branch and bound*). Foram resolvidos cinco exemplos sem considerar custos com tubulação e bombeamento. A otimização foi realizada com duas abordagens: i) minimização da vazão de consumo de água limpa e de efluente tratado seja tanto para reúso como para descarte final e, ii) a minimização do custo anual total. Em quatro exemplos foi utilizada técnica de otimização global determinística, que garante convergência para o resultado ótimo global ao adotar uma tolerância entre PNL e sua relação convexa. A função objetivo assume valores mínimos na busca em árvore de estados durante a resolução do relaxamento convexo do PNL, no qual os termos bilineares são substituídos por desigualdades. No primeiro exemplo a vazão de consumo de água e de efluente tratada foi reduzida de 180 t/h para 117,05 t/h através do reúso e regeneração e reúso. No segundo exemplo foi realizada a síntese objetivando o mínimo custo anual total. O tratamento selecionado removeu os dois contaminantes simultaneamente apesar de sua eficiência ser menor e seu custo maior que a dos tratamentos específicos para cada contaminante. O terceiro exemplo envolve a otimização de um sistema com quatro operações e dois tratamentos, onde o fluxograma final apesar de apresentar um custo significativamente menor que o encontrado por otimização não linear

apresentou três correntes com vazões inferiores a 1 t/h. A vazão dessas correntes foi fixada em zero e então a minimização do custo anual total por otimização dessa superestrutura manteve-se o mesmo indicando que o ótimo global não é único. No exemplo quatro, foram considerados três contaminantes, cinco operações e três técnicas de tratamento, e o resultado encontrado também foi significativamente menor que aquele obtido por programação não linear com solver CONOPT. No quinto exemplo é utilizado GDP resultando em programação não linear inteira mista (PNLIM) para seleção da técnica de tratamento. O problema consiste de quatro operações, dois contaminantes, cujos dados são os mesmos do exemplo 3. Duas técnicas de tratamento para cada contaminante estão disponíveis, sendo então selecionada uma para cada contaminante para síntese do fluxograma com custo anual total. O resultado do custo encontrado é menor e com tempo computacional menor que o anteriormente obtido por outros métodos de otimização (DICOPT e BARON). A síntese simultânea do fluxograma com mínimo consumo de água e do sistema de tratamento de efluentes, através programação matemática, é orientada pela busca em árvore de estados pelo método de ramificações limitadas (*branch and bound)* para atingir o resultado ótimo global. Um método determinístico foi proposto onde os limites inferiores para orientar a busca na árvore foram obtidos a partir de pequenos intervalos de termos bilineares da vazão versus concentração.

ZHENG *et al.* (2006) desenvolveu uma metodologia para o projeto ótimo de redes de água considerando múltiplas fontes internas principais de água em sistemas com um e múltiplos contaminantes. O método de programação não linear inteira mista (PNLIM) considerou remoção de cargas mássicas fixas de contaminantes e limites de concentração máxima e mínima de contaminantes em cada operação. O objetivo foi a síntese de redes de água simplificadas (mass exchange networks - MEN) com redução do consumo de água limpa e boa contabilidade. O mínimo consumo de água limpa não foi alcançado. O procedimento foi aplicado em dois estudos de caso. O primeiro exemplo envolveu 10 operações e foi extraído de BAGAJEWICZ *et al.* (2001). O número de conexões na estrutura foi reduzido de 27 para 24 com o aumento no consumo de água limpa de 166,27 t/h para 169,04 t/h. O segundo exemplo foi extraído de Wang *et al*.(2003). A estrutura final com duas fontes internas de água apresentou menor consumo de água limpa (143,53 t/h) que o resultado de WANG *et al.* (2003) de 160,4 t/h, e o número de conexões aumentou de 17 para 20. O procedimento com fontes internas principais de água é semelhante ao de GOMES *et al.* (2007), mas não inclui todas as concentrações de fontes internas de água com objetivo de simplificar o fluxograma final. O procedimento determina a meta de

consumo mínimo de água à priori. Fontes internas adicionais de água são incluídas, uma de cada vez, até que a vazão mínima de água limpa seja satisfeita. A primeira fonte interna principal de água é a concentração *pinch*.

ALVA-ARGAÉZ *et al*. (2007) buscou a síntese do sistema hídrico de uma refinaria de petróleo através de programação não linear inteira mista para demonstrar a importância da minimização de efluentes em refinarias. O modelo matemático não linear inicialmente proposto por GUNARATNAM *et al.* (2005) foi utilizado para síntese com quatro funções objetivo diferentes: i) concentração de saída máxima e mínimo consumo de água limpa, ii) máximo reúso e mínimo custo com água limpa, iii) mínimo custo anual total incluindo o custo com misturadores e divisores, iv) mínimo custo anual total incluindo o custo com tubulações. Entretanto não foi sugerida a inclusão de regeneradores nem realizado reúso de efluente final da planta após o tratamento.

O software AquoMin para processos com um contaminante foi primeiramente citado por CASTRO *et al*.(1999b). RELVAS *et al.*(2007) generalizaram as abordagens existentes para um contaminante e apresentaram a versão do software AquoMin (2007). Após a etapa de regeneração e reúso foram criados os parâmetros de divisores de operações (PDOs). Esses parâmetros, obtidos como resultados dos modelos em PL, PNL ou PNLIM, foram aplicados para maximizar o número de operações antes da regeneração, minimizar os custos dos principais equipamentos de operação ou maximizar o número de operações onde um divisor não é necessário. Um novo módulo referente à regeneração e reciclo também foi desenvolvido. Foi sugerido o desenvolvimento de um módulo para cálculo detalhado do custo anual total dos fluxogramas gerados, para selecionar o melhor resultado e a melhor alternativa em termos de minimização de efluentes. Outro problema é a divisão de operações na regeneração e reuso. O procedimento consiste na modelagem matemática do algoritmo baseado em intervalos de concentração semelhante ao Diagrama de Fontes de Água (DFA) de GOMES *et al.* (2007), mas excluindo as concentrações de entrada das operações na representação dos intervalos.

2.2.3 Considerações Finais

Na grande maioria dos trabalhos, o custo anual total, de uma forma geral, é representado somente pelo consumo de água (custo operacional). O custo de investimento pode ser considerado através da necessidade de bombeamento e de tubulações para interligar os equipamentos, bem como do uso de equipamentos de regeneração, mas não é uma consideração comum.

Para a geração de fluxogramas permitindo o reúso de água, o problema de síntese de processos tem como restrições as concentrações de entrada e saída nas diversas operações e a concentração de saída de efluentes da planta. Dentro destas restrições, as correntes de água são reutilizadas entre as diversas operações existentes na planta e, quando se torna necessário, contaminantes são removidos em processos de separação denominados de regeneração para viabilizar o reúso ou reciclo de alguma corrente. Quando a regeneração é adotada é comum a especificação de eficiências ou então a fixação de uma concentração de saída do regenerador única para um dos contaminantes.

São encontrados poucos exemplos de múltiplos contaminantes na literatura, os quais são em sua maioria resolvidos através de programação matemática.

É importante observar que em todos os métodos de síntese são necessárias as concentrações máximas de entrada e saída em cada operação para garantir o mínimo consumo de água. Entretanto existe grande dificuldade por parte dos engenheiros de processos na obtenção e determinação destes valores.

2.3 O Método do Diagrama das Fontes de Água (DFA)

Nesse item é apresentado de uma forma geral o Método do Diagrama das Fontes de Água (DFA), pois os procedimentos propostos no presente trabalho estão baseados em adaptações desse método a casos específicos, mais próximos da realidade prática.

Como já citado, o método DFA é algorítmico. Assim ele é apresentado aqui em forma de passos seqüenciais. Em primeiro lugar focando o reuso, com um contaminante, depois são comentadas as modificações para situações como múltiplas fontes de água, perdas de vazão, vazão fixa (reciclo) e regeneração, nas quais o DFA é facilmente aplicável. Posteriormente é comentada a sua adaptação para o uso em processos envolvendo múltiplos contaminantes. Finalmente a adaptação do Diagrama de Fontes de Água para a regeneração diferenciada dos contaminantes, proposta no presente trabalho, é apresentada. Para facilitar o entendimento da aplicação do algoritmo são ao final apresentados dois exemplos.

2.3.1 Algoritmo do DFA para Máximo Reúso com um Contaminante (GOMES *et al.*, 2007).

Passo 1: O problema é dividido em intervalos de concentração, limitados pela concentração da fonte de água primária, definida como fonte externa (C^e), e pelas concentrações de entrada e de saída das operações, definidas como fontes internas (C^i). As

fontes (concentrações) são colocadas em ordem crescente, definindo os intervalos de concentração. Os valores de concentração que definem os limites dos intervalos são dados por:

$$C^{,} = C^{,}_{fea} \cup C^{,}_{fia} \tag{2.1}$$

onde C' é o conjunto de valores de concentração de todas as fontes disponíveis de água, $C^{,}_{fea}$ é o conjunto de concentrações das fontes externas C^e e $C^{,}_{fia}$ é o conjunto de concentrações das fontes internas C^i.

Passo 2: As operações de transferência de massa são então representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação da operação, posicionada na respectiva concentração máxima de entrada; e a extremidade corresponde à concentração máxima de saída. As vazões limites das operações, f_k, são escritas no lado esquerdo do diagrama.

Passo 3: A quantidade de massa transferida em cada processo k por unidade de tempo, no intervalo i, (Δm_{ki}) é calculada por:

$$\Delta m_{ki} = f_k \cdot (C_{fi} - C_{ii}) \tag{2.2}$$

onde C_{fi} é a concentração superior do intervalo i, C_{ii} é a concentração inferior do intervalo i, f_k é a vazão mássica limite da corrente na operação k, k = 1, …, N_{op} e i = 1, …, N_{int}. N_{op} é o número de operações no processo e N_{int} é o número de intervalos de concentração considerados.

O número de intervalos de concentração (N_{int}) é definido através da expressão:

$$N_{\text{int}} = N_{C^{,}} - 1 \tag{2.3}$$

onde $N_{C'}$ é o número de elementos do conjunto C'.

Passo 4: Para assegurar que a mínima vazão de água primária será utilizada, o procedimento para a construção da rede de transferência de massa inicia-se no intervalo de menor concentração e duas regras devem ser satisfeitas:

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

Regra 2: Para uma determinada operação, a fonte de água utilizada em um certo intervalo de concentração deve absorver a quantidade de massa a ser transferida no

respectivo intervalo (isto assegura que as concentrações máximas de entrada e de saída não sejam violadas).

Inicialmente são identificadas e contadas todas as fontes de água, internas e externas, disponíveis nos intervalos. O número de fontes externas de água (N_{fea}) é um dado do problema e deve ser verificado em termo de qualidade (concentração) em cada intervalo i, gerando $N_{fea,i}$. O número de possíveis fontes internas de água ($N_{fia,i}$) em cada intervalo é dado pelo número de operações presentes nos intervalos anteriores.

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

Para fontes externas:

$$f_{pki}^{e} = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=1}^{N_{fia},i} (f_{jki}^{i} \cdot [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_{p}^{e}} \tag{2.4}$$

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

Para fontes internas:

$$f_{pki}^{i} = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=p-1}^{p} (f_{jki}^{i} \cdot [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_{p}^{i}} \tag{2.5}$$

Parte-se então para o cálculo da vazão necessária de água em cada operação por cada intervalo de concentração. A vazão mínima de água da fonte externa p pode ser calculada por:

$$f_{p}^{e} = \sum_{k=1}^{N_{op}} \sum_{i=1}^{N_{i}} f_{pki}^{e} \tag{2.6}$$

Determinadas todas as vazões de fontes internas e externas nos diversos intervalos, o ponto de *pinch* de concentração pode ser então determinado. Para tal, determina-se a vazão total utilizada em cada intervalo, escrevendo-a abaixo do DFA nos locais

correspondentes a cada intervalo. A concentração *pinch* é aquela do limite de intervalo onde há a primeira queda no valor da vazão total usada no intervalo.

Passo 5: Desenhar o fluxograma a partir das informações do DFA. Com o fluxograma fica mais fácil a verificação se todas vazões e concentrações satisfazem as restrições apresentadas na definição do processo. Caso alguma restrição não seja satisfeita, deve-se completá-la aumentando o consumo de água no local onde há a violação. Em processos envolvendo um contaminante, não se observa esse tipo de violação em função da própria natureza do algoritmo DFA. Desta forma, em problemas envolvendo um contaminante essa etapa de verificação de concentrações e de vazões pode ser usada para conferir cálculos anteriores.

Assim, o algoritmo DFA para máximo reúso de um contaminante está concluído. Na Figura 2.1 pode ser visto um fluxograma do algoritmo anteriormente apresentado.

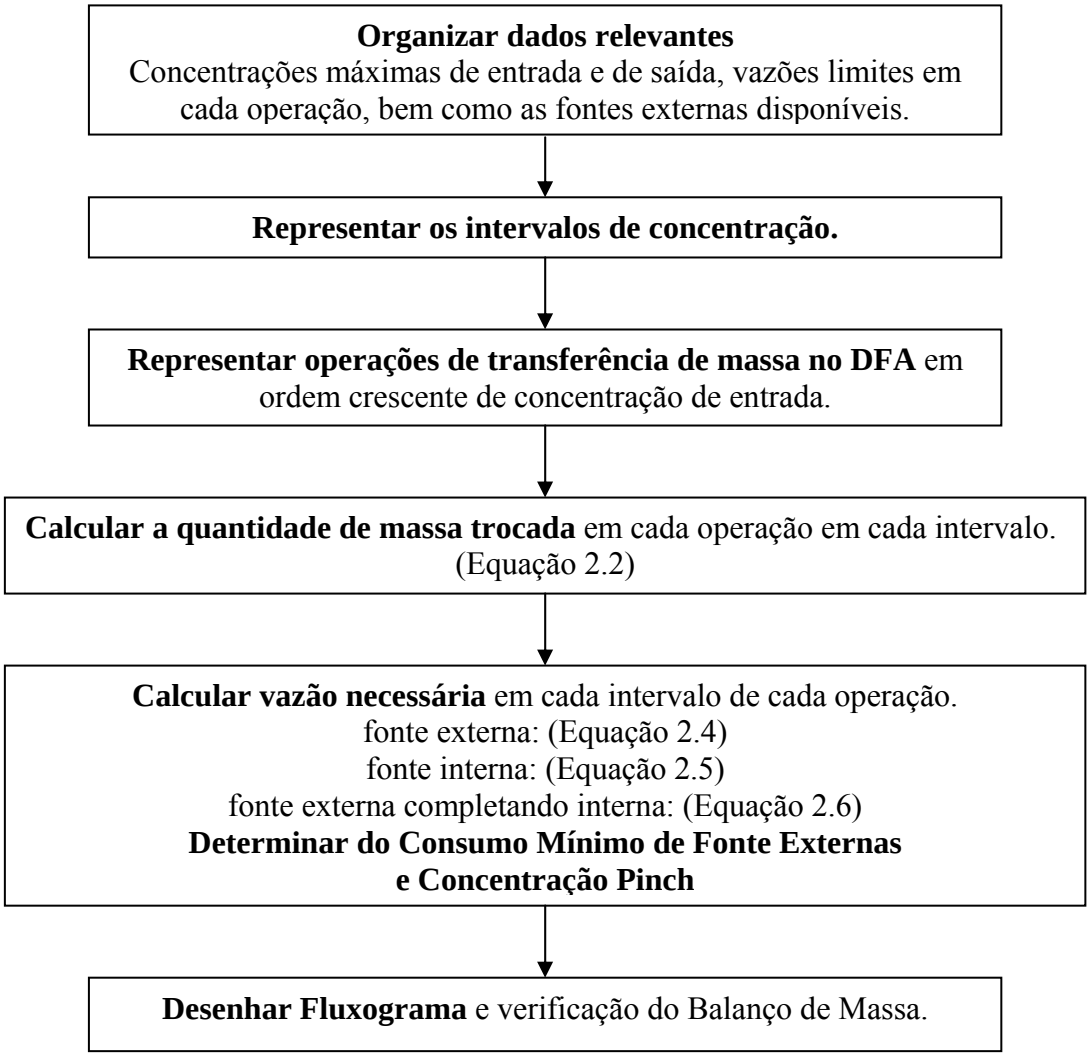


Figura 2.1a – Algoritmo de Máximo Reúso para Um Contaminante

2.3.2 DFA Máximo Reúso com Múltiplas Fontes Externas, um Contaminante (GOMES, 2002).

Para problemas com múltiplas fontes de água, o algoritmo é similar ao apresentado para o máximo reúso (item 2.3.1). Porém, as concentrações de todas as fontes externas devem ser consideradas (inseridas) no DFA inicial, podendo gerar novos intervalos de concentração. A prioridade de utilização continua sendo das fontes internas, mas deve ser considerada uma escala de preferência para o uso das fontes externas, de acordo com o custo desta água. No procedimento aqui apresentado considera-se que, quanto maior a concentração da fonte externa, menor o seu custo. Assim, as fontes externas a serem utilizadas com maior prioridade são as de maior concentração.

2.3.3 DFA Máximo Reúso com Processos com Perdas de Água, um Contaminante (GOMES, 2002 e GOMES *et al.*, 2007).

Outro ponto que pode ser considerado na análise de processos é a ocorrência de perdas de água, quando então a água não está disponível para posterior reúso. São consideradas perdas, por exemplo, a vazão de água evaporada em torres de resfriamento, a água que é incorporada ao produto final e de forma geral, em todas as situações onde a vazão de saída é inferior à de entrada na operação. A consideração da perda de água requer a inclusão no Passo 4 de mais uma regra para o cálculo da vazão para a operação de perda, devido a inclusão de mais um limite de concentração com valor igual à concentração de entrada do equipamento no qual ocorre a perda. A vazão necessária para suprir a perda de água é obtida utilizando o mesmo procedimento (item 2.3.1), incluindo mais uma operação, que é a parte da operação original na qual a perda é considerada. Essa operação de perda não tem efluente, ou seja, não tem concentração de saída, sendo então representada no DFA em somente uma concentração.

2.3.4 DFA Máximo Reúso com Operações com Vazão Fixa de Água, um Contaminante (GOMES, 2002 e GOMES *et al.*, 2007.).

Para operações com vazão fixa de água é utilizado reciclo local de vazão da própria operação, para completar a vazão minimizada durante a síntese do DFA.

2.3.5 DFA com Regeneração com Concentração de Saída Arbitrada, um Contaminante (GOMES, 2002 e GOMES *et al.*, 2007).

A regeneração é utilizada para remover contaminantes em uma etapa intermediária do processo, disponibilizando uma corrente com concentração igual a C_{reg}. Estes processos de tratamento podem ser utilizados sozinhos ou combinados e disponibilizam uma corrente regenerada que representa mais uma fonte de água para o processo.

O uso da regeneração demanda a resposta a duas perguntas iniciais antes de sua inserção no DFA. A escolha de qual corrente deve ser regenerada e depois a definição da concentração e/ou qualidade da corrente que o processo disponibilizará (corrente regenerada) representam essas perguntas.

1 º. Pergunta: Qual corrente deve ser regenerada?

O critério para seleção da corrente a ser regenerada está relacionado com a determinação da concentração *pinch*. A corrente a ser regenerada deve ter concentração de saída igual ou maior que a concentração *pinch,* ou então iniciar com 0 ppm (concentração da fonte externa de água) podendo ter concentração de saída menor que a concentração *pinch.*

2.º Pergunta: Qual a concentração da corrente regenerada?

As considerações feitas neste item vem da parte inicial do desenvolvimento do DFA (GOMES, 2002 e GOMES *et al.*, 2007) onde, como em outros trabalhos da literatura, a concentração de saída do regenerador é considerada fixa e com um valor arbitrário.

Segundo MANN e LIU (1999) e HALLALE (2002), deverá ser regenerada corrente com concentração igual ou maior que a concentração *pinch* e, que após regeneração, esta tenha concentração de saída do regenerador (C_o) menor que a concentração C_{pinch} de modo a garantir que o processo de regeneração reduzirá o consumo de água limpa. Desta forma, a única necessidade no momento é que o valor arbitrado seja inferior à concentração *pinch*.

Definida a concentração da corrente regenerada, há então duas possibilidades para o seu uso. Na hierarquia do DFA correntes regeneradas são tratadas como fontes externas.

1.ª Opção:

A corrente regenerada é reusada, com a sua vazão sendo limitada pela vazão da corrente alimentada no processo de regeneração. No DFA ela somente deve ser utilizada, como uma fonte externa de água, em processos onde não foi gerada. A operação é considerada finalizada quando a sua quantidade de massa a ser removida pela água em todos os intervalos em que ela está presente, já tiveram a vazão calculada no DFA.

2.ª Opção:

A corrente de água regenerada é reciclada, ou seja, pode ser reutilizada no mesmo processo que a gerou. Neste caso a fonte de água regenerada é considerada como uma fonte externa comum, sem limite de vazão disponível. A corrente a ser regenerada será escolhida na geração do fluxograma.

O cálculo da vazão necessária da fonte regenerada a ser utilizada em uma determinada operação é feito por uma equação similar à Eq. (2.4):

$$f^{e}_{rp,rk,k,i} = \frac{\Delta m_{ki}}{C_{fi} - C^{r}_{reg,rp}} \tag{2.7}$$

onde $f^{e}_{rp,rk,k,i}$ é a vazão necessária na operação k no intervalo i, oriunda do processo de regeneração rp e originada da saída da operação rk. $C^{r}_{reg,rp}$ é a concentração de saída do processo de regeneração rp, e C_{fi} a concentração final do intervalo i. A quantidade de massa a ser removida no intervalo i na operação k é Δm_{ki}. Note que esta equação também pode ter o somatório que desconta a por fonte interna, se esta ocorrer.

2.3.6 DFA Máximo Reúso para Múltiplos Contaminantes

Na presença de múltiplos contaminantes o método DFA recomenda a identificação de um contaminante de referência para o qual o algoritmo é aplicado e posteriormente o resultado é estendido pela relação linear das concentrações nas correntes para os outros contaminantes.

Desta forma, nesse caso o passo 01 é precedido da determinação do contaminante de referência. O critério para escolha deste contaminante ainda não está bem estabelecido. No presente trabalho adota-se o critério de menor concentração de entrada nas operações nas quais há possibilidade de reúso para indicar o contaminante de referência. Quando mais de um contaminante atende a este critério, a opção final é efetuada com base na diferença, em cada operação, em relação ao contaminante passível de ser o referência, conforme a equação (2.8),

$$\Delta CR_j = C_{fj} - C_{imáx,j} \quad , \tag{2.8}$$

onde C_{fj} é a concentração de saída (efluente que será reusado) do contaminante j proveniente da operação que utiliza água limpa e $C_{imáx,\,j}$ a concentração máxima admitida

do contaminante j na entrada da operação onde haverá o reúso, e ΔCR_j é a diferença de concentração para cada contaminante j. O contaminante de referência tem o menor valor de ΔCR_j para que se priorize o reúso de água com maior concentração do contaminante (GÓMEZ *et al.*, 2001).

Com o referência escolhido, deve-se fazer os deslocamentos necessários das concentrações do problema original. Nesse procedimento são mantidas as relações de transferência entre contaminantes em cada operação, bem como as quantidades transferidas de cada contaminante. No presente trabalho é considerado que a transferência dos contaminantes é linear em cada operação, conforme a Eq. (2.9).

$$\frac{\Delta C_{TSS,k}}{\Delta C_{DC,k}} = cte \tag{2.9}$$

onde o subscrito k representa a operação.

A observação deste deslocamento em um exemplo torna o seu entendimento mais fácil, o que será apresentado ao longo deste trabalho. Mais detalhes sobre esse deslocamento também podem ser vistos em GOMES (2002).

2.4 O Método do Diagrama das Fontes de Água (DFA) em Problemas com Regeneração Diferenciada

Este item representa uma extensão do procedimento desenvolvido no trabalho de GOMES (2002) para casos de regeneração diferenciada. Aqui se procura determinar a eficiência de regeneração para atender o mínimo consumo de água, assim como identificar o processo de regeneração a ser utilizado para remoção de cada contaminante. A seleção de processos de regeneração viáveis pode ser realizada com base na eficiência necessária para atender o reúso e também através da comparação entre as propriedades físicas dos contaminantes e aquelas envolvidas no processo de regeneração. Quando de posse de custos relacionados com os processos de regeneração, busca-se não somente minimizar a vazão da fonte externa de água (menor custo operacional), mas também levar em conta o compromisso na escolha da técnica de tratamento de menor custo (menor custo de investimento) para síntese do fluxograma com menor custo anual total.

No procedimento apresentado por DELGADO (2003), o processo de regeneração foi selecionado "a priori" para realizar a síntese usando o DFA e o critério para seleção do regenerador era apenas a identificação do contaminante. Procedimentos para a escolha do processo de regeneração com base no custo, eficiência e propriedades físicas e químicas

envolvidas no processo de separação (técnica de tratamento) serão analisados no Capítulo 3 do presente trabalho.

Neste compromisso entre custos operacionais e custos de investimentos há dois casos extremos. Quando o custo da fonte externa domina o problema, o processo de otimização do custo total anual tende à minimização do custo com a fonte externa, desta forma indicando que a concentração de saída do processo de regeneração seja o mínimo possível, idealmente igual a zero (no caso da fonte externa ser água com concentração nula). O caso oposto ocorre quando os custos de regeneração são altos quando comparados ao custo da fonte externa. Agora o processo de otimização tende para a maior concentração de saída da regeneração possível, ou seja, a concentração *pinch*.

Note também que nesta definição, a concentração ótima de saída do processo de regeneração pode não ser atingida na prática, pois na realidade a eficiência dos processos de regeneração não é uma variável contínua como é observado em MAGALHÃES (2005).

No primeiro algoritmo proposto (item 2.4.2.1) será adotado o critério de menor custo anual total para seleção do regenerador para o contaminante de referência. A eficiência do regenerador selecionado será utilizada para calcular a concentração da fonte de água regenerada no DFA, tomando a concentração *pinch* (C_{pinch}) como sendo a concentração do efluente que disponibiliza água para regeneração.

Assim, procura-se selecionar o regenerador para o contaminante de referência com o mínimo custo anual total (MCAT), a partir do cálculo das vazões em uma faixa de concentração de saída do regenerador. Para selecionar o regenerador, a vazão de água regenerada e o custo anual total de cada técnica de tratamento são calculados em um intervalo de concentração de água regenerada entre 0 ppm e C_{pinch}. Note que a fonte de água regenerada com concentração maior que a concentração *pinch* não contribui para redução da vazão de água limpa. Para calcular os custos são estimadas as vazões de água limpa e de água regenerada consumidas em cada concentração da fonte de água regenerada no intervalo entre 0 ppm e C_{pinch}, para opção de regeneração e reciclo. Neste trabalho foi utilizada a opção de regeneração e reciclo para o cálculo das vazões, pois com o reciclo a vazão regenerada pode ser maior que a vazão regenerada para o reúso e conseqüentemente o custo com regeneração é maior. Assim, a técnica selecionada com menor custo para a opção de reciclo pode ser também aplicada para o reúso. O software MINEA (Santos, 2007), desenvolvido pelo Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ/DEQ) na Escola de Química/UFRJ foi utilizado para calcular as vazões de água regenerada e água limpa para diversas concentrações de água regenerada. Com estas vazões são calculados os

custos (custos de água limpa, custo de água regenerada e custo anual total) para cada técnica de tratamento viável para remoção do contaminante de referência. O tratamento com menor custo é então selecionado, e sua eficiência é utilizada para calcular a concentração de água regenerada tomando como base a concentração *pinch,* para síntese com os DFAs para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo. Este primeiro algoritmo busca a síntese através o menor custo total (custo de investimento e custo operacional).

Quando processos de regeneração não são conhecidos *a priori*, a síntese do sistema de regeneração diferenciada consiste em determinar a eficiência do sistema de regeneração necessária para viabilizar o reúso do efluente. A eficiência do processo de regeneração (bloco de regeneradores) é obtida na síntese do fluxograma a partir do Diagrama de Fontes de Água para regeneração e reúso ou para regeneração e reciclo.

Este segundo algoritmo tem como meta o menor consumo com água limpa. A seleção dos processos de regeneração tem como base a eficiência necessária para viabilizar o reúso da corrente de água regenerada, ou seja, é determinada a eficiência do sistema de regeneração que atenda a meta de mínimo consumo de água limpa. Esta eficiência e a caracterização dos contaminantes presentes no efluente são então utilizados para seleção do regenerador e síntese do sistema de regeneração. Quando mais de um tratamento apresentam-se viáveis, regras heurísticas em relação a fatores/metas ambientais e também quanto ao custo dos tratamentos (preço de compra) são utilizadas como critério para a sua seleção. Este segundo algoritmo proposto também busca a síntese do fluxograma final com menor custo anual total através da evolução do fluxograma realizada com a substituição de técnicas de tratamento viáveis. No capítulo 3 do presente trabalho são discutidos procedimentos para escolha do processo de regeneração.

Neste segundo procedimento observa-se que as eficiências especificadas para os contaminantes podem ser iguais, isto porque se toma como base a concentração *pinch* e a menor concentração de entrada das operações e também devido ao deslocamento realizado para ajuste das concentrações. O resultado pode ser um bloco de regeneração com metas de eficiências iguais e cuja síntese é realizada posteriormente. Entretanto, na síntese deste sistema de regeneração, as eficiências dos regeneradores viáveis são diferentes gerando concentrações de saída diferentes para cada contaminante, o que caracteriza a regeneração diferenciada.

No primeiro procedimento a síntese do fluxograma é realizada para o contaminante de referência, e no fluxograma é indicada a localização do regenerador previamente

selecionado. Outros regeneradores são então incluídos para ajustar a concentração de outros contaminantes e com isto é observada a regeneração diferenciada entre os contaminantes.

A escolha do procedimento a ser adotado depende dos dados iniciais disponíveis e, do objetivo da síntese: mínima vazão de consumo de água ou mínimo custo anual total.

O item 2.4.1 relaciona dados sobre processos de regeneração e respectivas eficiências para remoção de contaminantes.

2.4.1 Processos de Regeneração

Dados de eficiências de remoção de contaminantes em processos de regeneração não estão facilmente disponíveis na literatura. METCALF e EDDY (1991) apresentam um quadro que relaciona as técnicas com as respectivas eficiências de remoção para diversos contaminantes. Estes dados são mostrados no Quadro 2.4. MOURA (2002) agrupa os contaminantes em sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, e apresenta uma tabela simplificada da eficiência de remoção destes ¨contaminantes¨ em alguns processos de regeneração. Seus resultados estão no Quadro 2.5.

Quadro 2.4 – Técnicas de tratamento e respectivas eficiências

PROCESSOS → / CONTAMINANTES ↓	tratamento 1.º	lodos ativados	Nitrificação	Desnitrificação	Filtro biológico	coagulação-floc-sedimentação	Filtração após A/S	adsorção carvão	Arraste de amônia	troca iônica	osmose inversa	Cloração	ozônio
DBO		a	a	0	a	+	X	+		c	+		c
DQO	X	a	a	0	a	+	X	X	0	X	+		+
Sólidos Suspensos Totais	+	a	a	0	a	b	+	+			+		
NH3-N	0	a	a	X		0	X	X	a	a	+		
NO3-N				+			X	0		a			
Fósforo	0	X	+	+		+	+	+			+		
Alcalinidade		X				X	+						
óleos e graxas	+	+	+			a		X					
Coliformes totais		+	+		0	+		+				+	+
Sólidos Totais Dissolvidos										a	+		
Ferro	X	+	+		X	+	+	+		a			
Zinco	X	X	+		+	+		+					
Cor	0	X	X		0	+	X	+			+		+
Espuma	X	+	+		+	X		+			+		0
Turbidez	X	+	+	0	X	+	+			a	+		
Carbono orgânicoTotal	X	+	+	0	X	+	X	+	0	0	+		+
Cloretos										a	A		

Fonte: METCALF e EDDY (1991) – Tabela Parcial
Símbolos (remoção da concentração de entrada): 0 = 25%, X = 50%, + = > 50%
a> 90%, b> 75%, c = 20-80% (fonte: DOERR *et al*. 1998)

Quadro 2.5 - Eficiência dos processos de regeneração para contaminantes agrupados em sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.

Sólidos suspensos		Sólidos Dissolvidos	
Processo	Eficiência (%)	Processo	Eficiência (%)
Centrifugação	85	Evaporação	95

Fonte: MOURA, 2002 (tabela parcial).

A remoção por carvão ativado dependerá do tamanho da partícula e do peso molecular do soluto em relação ao tamanho dos poros. O carvão ativado pode ser classificado quanto ao tamanho dos poros em microporos (< 2nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (>50 nm), sendo fabricado em diversos materiais que o atribuem propriedades específicas (ECKENFELDER, 1989).

A remoção por processos com membranas podem ser divididos em cinco categorias de acordo com o diâmetro do poro da membrana e a intensidade da força motriz para remoção dos contaminantes. A classificação quanto ao diâmetro de poro é dividida em: microfiltração (0,1 a 5 nm), ultrafiltração (0,001 a 0,1 nm), nanofiltração (<0,001 nm), osmose inversa (<0,001 nm e pressão de 15 a 150 bar) conforme WAGNER (2001), e eletrodiálise (compostos iônicos com ação de campo elétrico) por IDAHO (1992) *apud* MIERZWA e HESPANHOL (2005) .

2.4.2 Algorítmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes

Como já comentado, a presença de processos de regeneração reais implica em características peculiares que devem ser consideradas na síntese de redes de água procurando o mínimo consumo de água limpa e/ou o menor custo anual total. Assim, na regeneração do efluente contendo múltiplos contaminantes, a concentração de saída do regenerador é diferente para cada contaminante, porque: i) estes apresentam concentrações diferentes nas correntes, e ii) os processos de regeneração atuam de forma diferenciada na remoção dos diversos contaminantes.

Em condições de reúso a fonte de água regenerada C_{reg} tem a sua vazão limitada àquela disponível para regeneração, correspondente à soma das vazões das operações que terminam com concentração maior ou igual à concentração *pinch*.

Em condições de reciclo, as correntes são "disponibilizadas antes do término da operação" (disponibilidade permanente de água regenerada).

A regeneração pode ser centralizada ou distribuída dependendo se há ou não mistura de correntes de efluentes. Na síntese do DFA será considerada somente a regeneração distribuída das correntes de efluentes, ou seja, não há mistura de efluentes imediatamente á montante do regenerador.

A seguir são apresentados os algoritmos propostos no presente trabalho, considerando a presença de um contaminante e de múltiplos contaminantes. O primeiro algoritmo realiza a síntese do DFA para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo com base na seleção da técnica de tratamento cujo custo anual total é mínimo para regeneração do contaminante de referência. O segundo algoritmo realiza a síntese do DFA para regeneração e reúso e regeneração e reciclo com base na menor concentração de entrada do contaminante de referência, para que seja obtido o consumo mínimo de água.

2.4.2.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

Passo 1*:* Determinar o contaminante de referência, conforme procedimento indicado no item 2.3.6 e, caso seja necessário, ajustar (deslocar) suas concentrações máximas de entrada e de saída.

Passo 2: Efetuar o algoritmo DFA para máximo reúso, determinando a concentração *pinch*, conforme item 2.3.1 se um contaminante e 2.3.4 se múltiplos contaminantes. Com o DFA de máximo reúso pronto, selecionar as correntes a serem regeneradas, conforme procedimento apresentado no item 2.3.4.

Passo 3: Construir o DFA para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo, após definir a concentração na saída da regeneração. Deve ser utilizada a eficiência da técnica de menor custo anual total para calcular a concentração da água regenerada.

Para calcular o custo anual total são estimadas as vazões de água limpa e de água regenerada consumidas em cada concentração do intervalo entre 0 ppm e C_{pinch} para opção de regeneração e reciclo no software MINEA (SANTOS, 2007). As vazões de água limpa e regenerada são estimadas para cada concentração de água regenerada. Com dados econômicos das técnicas de tratamento indicados como viáveis e com estas vazões são então calculados os custos (custos de água limpa, custo do tratamento e custo anual total) correspondentes à cada concentração de água regenerada e para todas opções de tratamento. O custo anual total consiste na soma do custo de investimento anual e do custo

operacional, os quais são calculados em função das vazões de água limpa e de água regenerada. As equações (2.9) e (2.10) são utilizadas para calcular o custo de investimento e o custo operacional respectivamente. Os Quadros 2.4 e 2.5, citados nas páginas 43 e 44 respectivamente, indicam as técnicas de tratamento viáveis para os contaminantes identificados nas correntes.

$$\text{Custo de investimento} = CI \times f^{0,7} \times D \tag{2.9}$$

$$\text{Custo operacional} = CO \times f \times H \tag{2.10}$$

onde *f* é a vazão de água regenerada, *CI* é fator para custo de investimento, *CO* é fator para custo operacional, *D* é a depreciação, *H* são horas de operação por ano.

O custo com água limpa é parcela do custo operacional e é calculado através da equação (2.11) onde o fator é substituído pelo preço da água e a vazão é aquela correspondente à vazão de água limpa.

O tratamento com menor custo é então selecionado para síntese e sua eficiência é utilizada para calcular a concentração de água regenerada. Podem ser regeneradas as correntes que terminarem com concentração maior ou igual à concentração *pinch*. Como regra adotou-se neste trabalho que a concentração da água regenerada é calculada a partir da concentração *pinch* e da eficiência do regenerador selecionado.

Construir DFA para regeneração e reúso e regeneração e reciclo com a concentração de saída da água do regenerador calculada a partir da eficiência da técnica selecionada.

Passo 4:Realizar a síntese dos fluxogramas com os dados relativos ao contaminante de referência, a partir dos respectivos DFAs construídos no passo anterior para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo.

Fazer o cálculo das quantidades trocadas dos outros contaminantes em todas as operações, tomando como base o fluxograma desenvolvido em relação ao contaminante de referência e mantendo as quantidades transferidas de cada contaminante nas operações.

Passo 5:Em havendo não conformidades de concentrações no fluxograma, ou seja, na presença de extrapolações nas concentrações máximas de entrada e saída nas operações especificadas no problema original, avaliar a necessidade de adicionar novo regenerador

para o(s) contaminante(s) fora das especificações ou então ajustar vazão de água limpa para satisfazer o critério de máxima concentração de entrada e saída. O ajuste das vazões deve atender pelo menos um dos contaminantes com objetivo de atingir suas concentrações máximas de entrada e saída porque isto garante o mínimo consumo de água. Para os demais contaminantes a concentração pode ser ajustada com a inclusão de um regenerador. Embora o custo de investimento aumente com a inclusão de novos regeneradores, a vazão de efluente final é reduzida com o reúso e reciclo, reduzindo o custo de operacional para o tratamento final de efluentes.

A eficiência desse(s) novo(s) processo(s) de regeneração é(são) determinada(s) de modo que a transferência na operação seja viabilizada com as concentrações máximas especificadas.

Passo 6: Montar o fluxograma final do processo a partir das informações das concentrações dos outros contaminantes vindas do Passo 5, incluindo novos regeneradores, se necessário e/ou ajustes de vazões (Passo 5).

Terminado o algoritmo têm-se os fluxogramas propostos para regeneração e reúso e regeneração e reciclo, contendo a localização dos regeneradores selecionados para cada contaminante. A Figura 2.1b apresenta o algoritmo proposto para regeneração diferenciada com seleção do regenerador para mínimo custo anual total (MCAT).

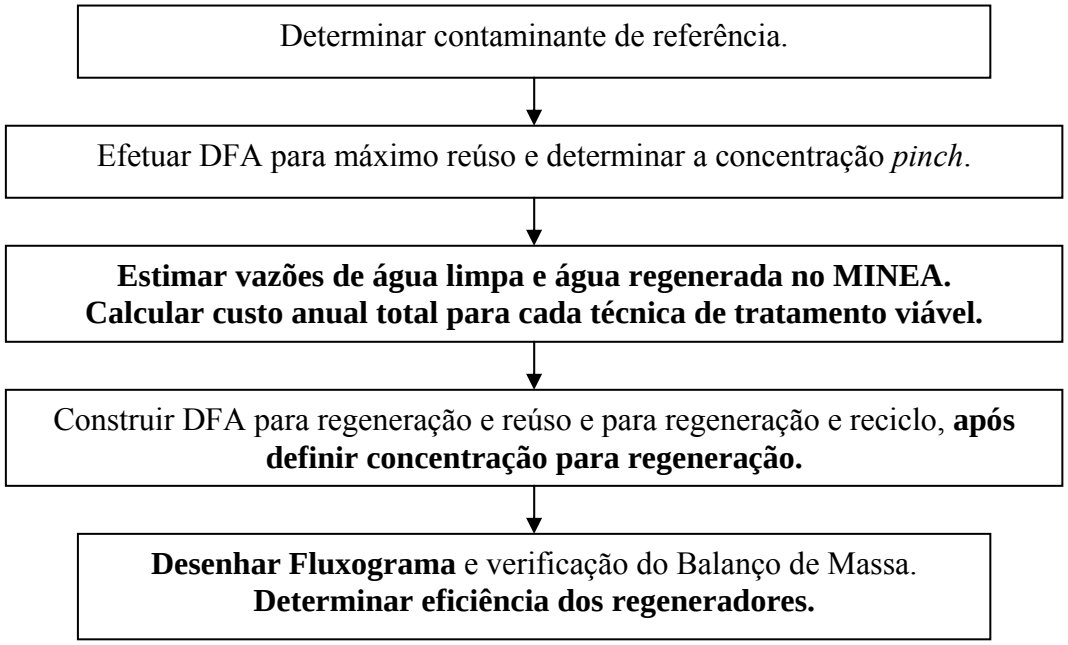


Figura 2.1b – Algoritmo de Regeneração Diferenciada baseado no mínimo custo anual total (MCAT)

2.4.2.2 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

Embora as técnicas de tratamento tenham eficiências de remoção diferentes para cada contaminante, na síntese do fluxograma é observado que a meta de eficiência é a mesma para todos os contaminantes, devido à adoção da relação de transferência de massa linear para realizar o deslocamento das concentrações dos contaminantes em relação às concentrações do contaminante de referência.

Passo 1*:* Determinar o contaminante de referência, conforme procedimento indicado no item 2.3.5 e, caso seja necessário, ajustar (deslocar) suas concentrações máximas de entrada e de saída.

Passo 2:Efetuar o algoritmo DFA para máximo reúso, determinando a concentração *pinch*, conforme o item 2.3.1 se um contaminante e o 2.3.6 se múltiplos contaminantes. Com o DFA de máximo reúso pronto, selecionar as correntes a serem regeneradas, conforme procedimento apresentado no item 2.3.5.

Passo 3: Construir o DFA para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo, após definir a concentração na saída da regeneração.

Adotou-se nesta etapa do trabalho, como meta de concentração a ser atingida pela regeneração do contaminante de referência, a menor concentração de entrada máxima das operações (C_o) representadas no DFA com objetivo de não violar os 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 Co.

Se a corrente fosse regenerada até concentração inferior à menor concentração de entrada máxima (C_o) representada no DFA, a vazão de água regenerada seria menor, e a eficiência do regenerador seria maior. Porém para o reúso da água regenerada é necessário apenas que esta tenha uma concentração igual à menor concentração de entrada máxima. Quando a corrente é regenerada até concentração maior que a concentração de entrada máxima, a vazão regenerada é maior para atender o reúso e a eficiência do tratamento é menor. Poderia ocorrer um aumento da vazão atual da operação, inviabilizando a síntese (GÓMEZ *et al*., 2001).

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. FENG *et al.* (2007) consideram que dada uma concentração de saída do regenerador, a concentração de entrada e a vazão tratada podem ser otimizadas posteriormente. No procedimento 2.4.2.2 também é proposto fixar a concentração de saída igual a menor concentração de entrada das operações para que possa ser realizado o reúso. E posteriormente a vazão tratada é calculada no DFA (passo 3 e 5) e a concentração de entrada no regenerador (passos 4 e 5) é obtida no fluxograma final.

Note que neste DFA são consideradas apenas as concentrações do contaminante de referência, mas a meta de eficiência estimada para o referência também será a mesma para os outros contaminantes. Isto ocorre devido à relação de transferência linear utilizada para considerar a transferência simultânea. Entretanto, embora as metas de eficiências sejam iguais para todos os contaminantes, as concentrações de saída dos contaminantes após a regeneração serão diferentes para atender a concentração máxima de entrada de cada contaminante nas operações, e as técnicas de tratamento que serão posteriormente selecionadas como viáveis possuem eficiência e aplicações específicas para determinados contaminantes, caracterizando a regeneração diferenciada dos mesmos.

Passo 4: Síntese dos fluxogramas com os dados relativos ao contaminante de referência a partir dos respectivos DFA´s para regeneração e reúso e regeneração e reciclo construídos no passo anterior.

Fazer o cálculo para os contaminantes em todas as operações, tomando como base o fluxograma desenvolvido em relação ao contaminante de referência e mantendo as quantidades transferidas de cada contaminante nas operações.

Passo 5:Em havendo não conformidades de concentrações no fluxograma, ou seja, na 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. O ajuste das vazões deve atender pelo menos um dos contaminantes, de preferência aquele que indicar a maior vazão a ser tratada para atingir suas concentrações máximas de entrada e saída, porque isto garante o mínimo consumo de água e também que todos os contaminantes serão atendidos. Para os demais contaminantes a concentração pode ser ajustada com a inclusão de um

regenerador. Embora o custo de investimento aumente com a inclusão de novos regeneradores, o custo operacional no tratamento final de efluentes é simultaneamente reduzido porque o reúso e o reciclo do efluente tratado reduz a vazão de efluente final.

Passo 6: Montar o fluxograma final do processo a partir das informações da verificação das concentrações dos outros contaminantes efetuada na Passo 5, incluindo novos regeneradores, se necessário, e/ou ajustes de vazões.

A eficiência desse(s) novo(s) processo(s) de regeneração é(são) determinada(s) de modo que a transferência na operação seja viabilizada com as concentrações especificadas.

Com todas as concentrações conhecidas, determinar a eficiência de regeneração dos contaminantes, usando a expressão de definição da eficiência de remoção conforme equação (2.11):

$$\%RR = \frac{C_{ER} - C_{ENTj}}{C_{ER}} x100 \qquad (2.11)$$

onde 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 reúso e RR é a meta de eficiência do regenerador.

Passo 7: Verificar nas Tabelas 2.3 e 2.4, dentre os processos de tratamento viáveis, a possibilidade de atender a eficiência estimada nos Passos 3 e 6 para os contaminantes. Criar lista de técnicas de separação viáveis para cada contaminante, ou seja, com eficiência próxima aos valores estimados.

Passo 8: Verificar a concentração do contaminante no efluente tratado e, se possível, síntese do fluxograma com as técnicas de tratamento viáveis.

Se a eficiência do tratamento for maior que a especificada, a concentração de saída do regenerador será menor que C_o, e a vazão de água regenerada é reduzida no fluxograma final.

Se a eficiência do tratamento for menor que a especificada no fluxograma, a concentração de saída do regenerador será maior que C_o, e a vazão de água regenerada será maior no fluxograma final. Sugere-se, portanto, optar pelo tratamento com maior eficiência

a fim de utilizar a menor vazão possível de água regenerada e combinar mais de uma técnica de tratamento para atingir uma eficiência igual ou maior que a meta especificada.

Se mais de uma técnica de separação atender a meta de eficiência, selecionar aquela de menor custo e mais viável (maior eficiência).

As etapas 7 e 8 não se aplicam quando é considerado o critério de custo anual total mínimo (MCAT).

A Figura 2.1c apresenta o algoritmo proposto para regeneração diferenciada com seleção do regenerador para a concentração de entrada mínima (CEM).

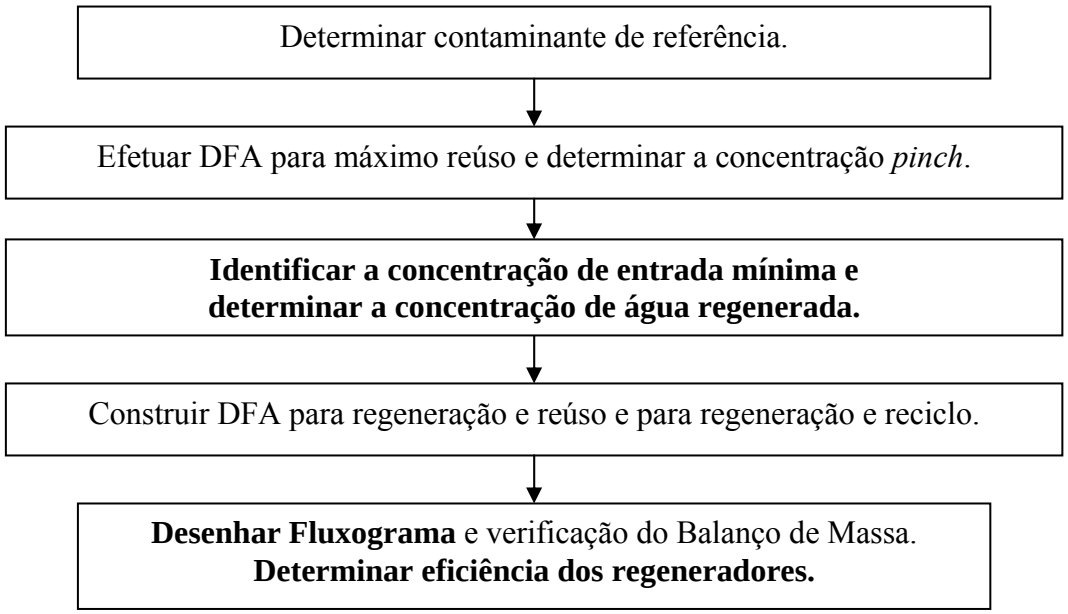


Figura 2.1c – Algoritmo de Regeneração Diferenciada baseado na concentração de entrada mínima (CEM)

Terminado o algoritmo têm-se os fluxogramas propostos para regeneração e reúso e regeneração e reciclo, contendo a localização dos respectivos sistemas de regeneração e lista das técnicas de tratamento viáveis. No item 2.5 são mostrados exemplos de aplicação das propostas aqui descritas.

No trabalho de DELGADO (2003) sobre regeneração diferenciada, as correntes com concentração maior que a concentração *pinch* foram tomadas como viáveis para serem regeneradas separadamente e reusadas. Na regeneração diferenciada e reúso, as concentrações de saída do contaminante de referência nestas correntes eram tomadas como concentração de entrada do regenerador e a partir da eficiência deste eram então geradas

múltiplas fontes de água regenerada. O regenerador era escolhido a partir da caracterização do contaminante e dados da literatura. Na regeneração diferenciada e reciclo era considerada a regeneração centralizada das correntes de efluentes, ou seja, a concentração de entrada no regenerador era a concentração média em todas as correntes de efluentes. A partir desta concentração média era então calculada a concentração de saída do regenerador (nova fonte de água regenerada) para o contaminante de referência, assim a regeneração dos efluentes era centralizada para a opção de reciclo. Nos dois procedimentos algorítmicos propostos neste trabalho, a concentração de entrada da regeneração é a concentração *pinch*, sendo gerada apenas uma nova fonte de água regenerada para reúso ou para reciclo, facilitando a resolução do DFA. Note que o DFA é aplicado somente para o contaminante de referência. As concentrações de entrada e saída de cada contaminante nos regeneradores são obtidas no fluxograma final.

2.5 O Método do Diagrama das Fontes de Água (DFA) em Problemas com Regeneração Diferenciada – Exemplos de Aplicação

Para demonstrar a aplicação dos algoritmos apresentados no item 2.4, são resolvidos dois exemplos envolvendo um contaminante e múltiplos contaminantes. Os exemplos são do trabalho de YANG *et al*. (2000) e referem-se a plantas de papel e celulose.

2.5.1. DFA com Regeneração Diferenciada – Um Contaminante (YANG *et al.* (2000))

Os dados do processo são os de uma planta de fabricação de papel. Neste exemplo são consideradas quatro operações e um contaminante: sólidos suspensos totais (SST). A Tabela 2.1 apresenta os dados do processo.

Tabela 2.1 - Dados do Problema

Operação k	f_k (t/h)	$C_{ik,máx.}$ (ppm)	$C_{fk,máx.}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	35	0	200	7000
2	56	100	500	22400
3	139	200	650	62550
4	10	0	200	2000

2.5.1.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

O algoritmo proposto no item 2.4.2.1 é utilizado para solução do problema apresentado.

Passo 1: Um contaminante, não é necessário escolher contaminante de referência.

Passo 2: Resolução DFA para máximo reúso, conforme algoritmo do item 2.3.1. O DFA para máximo reúso encontra-se na Figura 2.2.

A concentração *pinch* na Figura 2.2 é igual a 500 ppm. Os efluentes das operações 2 e 3 podem ser regenerados porque têm concentração igual e maior do que a concentração *pinch* (500ppm).

Passo 3: Os processos de regeneração viáveis para remoção de SST são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Tratamentos viáveis para o contaminante SST e respectivas eficiências

Tratamento	Eficiência	Indice Operacional ($/m^3)
Coagulação-floculação-sedimentação (CFS)	> 75%	0,0132 a 0,1321
Flotação	> 75%	0,0053 a 0,0264
Osmose inversa (OI)	≥ 50%	0,0079 a 0,5283

Referência: DOERR *et al*. (1998).

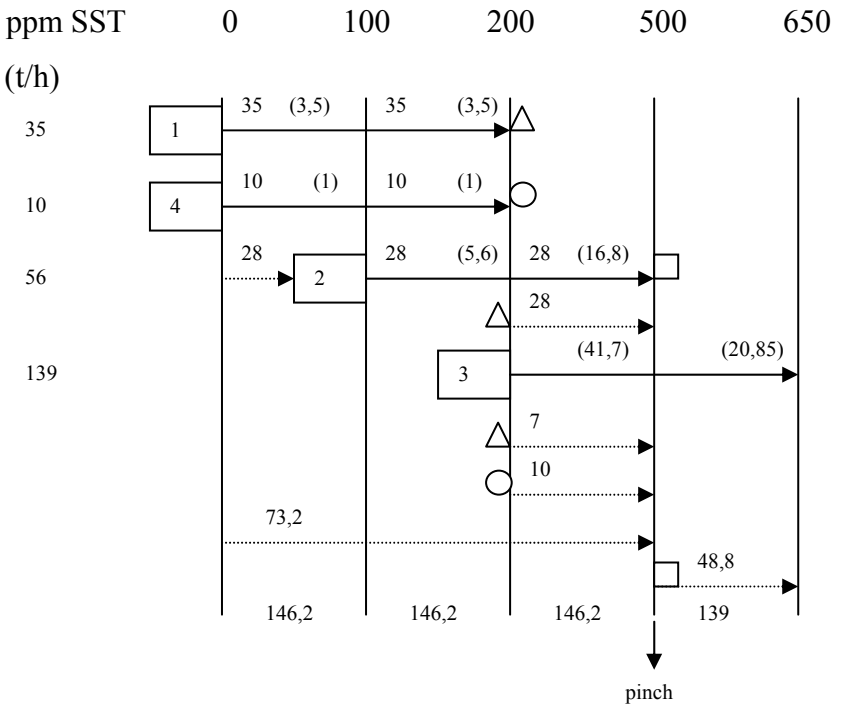


Figura 2.2 – DFA máximo reúso

O preço da água fornecida pela Companhia de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE) é corrigido por faixa de consumo. A vazão de consumo em cada faixa é multiplicada por um fator de diferenciação, o qual para indústrias é: 1 para faixa de 1 até 20 m^3/mês; 2,20 para faixa de 21 até 30 m^3/mês e 3 para faixa acima de 30m^3/mês. O preço base da água CEDAE é de 1,48 R$/$m^3$ (site CEDAE). As horas anuais de trabalho são de 8600 h/a. A Tabela 2.3 mostra o custo operacional da água limpa e o custo operacional do tratamento para as técnicas selecionadas como viáveis.

Tabela 2.3 - Custo das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	Eficiência	C_{pinch} (ppm)	f_{ws} (t/h)	C_w ($/a)	F_{reg} (t/h)	C_t ($/a)	C_T ($/a)
CFS	0,75	125	83,54	482702	83,54	52.421	535.123
Flotação	0,75	125	83,54	482702	83,54	11.382	494.084
OI	0,5	250	97,47	563137	97,47	224.733	787.870

Símbolos: F_w – vazão água limpa, C_w – custo operacional água limpa, F_{reg} – vazão água regenerada, C_t – custo operacional tratamento, C_T – custo operacional total, conversão R$/$ = 1,5.

Na Tabela 2.3, o custo da água limpa é maior que o de tratamento, isto indica que deve ser utilizado o tratamento de maior eficiência (75%), que são a coagulação-floculação-sedimentação (CFS) ou então a flotação.

A Tabela 2.4 mostra os custos operacionais com água limpa e do tratamento para uma faixa de concentrações de água regenerada. As vazões de água limpa (F_w) e água regenerada (F_{reg}) foram calculadas para opção de DFA com regeneração e reciclo utilizando o MINEA (Santos, 2007). Na Tabela 2.4 o tratamento por flotação apresenta o menor custo, sendo esta técnica selecionada para regeneração. Esta técnica apresenta eficiência de 75%, a qual é utilizada para calcular a concentração de SST na saída do regenerador. Adotando eficiência de 75% a partir da concentração *pinch* (500 ppm) é atingida uma concentração de 125 ppm para a água regenerada.

Tabela 2.4- Técnicas de tratamento viáveis para regeneração e reciclo (MINEA)

C_{reg} (ppm)	F_w (t/h)	F_{reg} (t/h)	C_w ($/a)	$C_{t\ CFS}$ ($/a)	$C_{t\ Flotação}$ ($/a)	$C_{t\ OI}$ ($/a)	$C_{t\ CFS}$ ($/a)	$C_{t\ Flotação}$ ($/a)	$C_{t\ OI}$ ($/a)
0	0	146,2	0	91.784	19.991	337.087	91.784	19.991	337.087
50	45	112,4	260.050	70.565	15.370	259.156	330.615	275.420	519.206
100	45	126,5	260.050	79.417	17.298	291.666	339.467	277.348	551.716
125	56,2	120	324.750	75.336	16.409	276.679	400.086	341.159	601.429
150	63,7	117,9	367.885	74.018	16.122	271.837	441.903	384.007	639.722
200	73	122	421.799	76.592	16.682	281.291	498.391	438.481	703.090
250	97,4	97,6	562.752	61.273	13.346	225.032	624.025	576.098	787.784
300	113,7	81,3	656.722	51.040	11.117	187.450	707.762	667.839	844.172
350	125,3	69,7	723.842	43.758	9.531	160.705	767.600	733.373	884.547
400	134	61	774.181	38.296	8.341	140.645	812.477	782.522	914.826
450	140,8	54,2	813.335	34.027	7.411	124.967	847.362	820.746	938.302
500	146,2	0	844.657	0	0	0	844.657	844.657	844.657

Símbolos: Creg – concentração do efluente após regeneração, F_w – vazão água limpa, C_w – custo operacional água limpa, F_{reg} – vazão água regenerada, C_t – custo operacional tratamento, C_T – custo operacional total.

Com esta nova fonte de água regenerada, correspondente à concentração de 125 ppm SST, são construídos os DFA´s para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo. A Figura 2.3 mostra o DFA para regeneração e reúso.

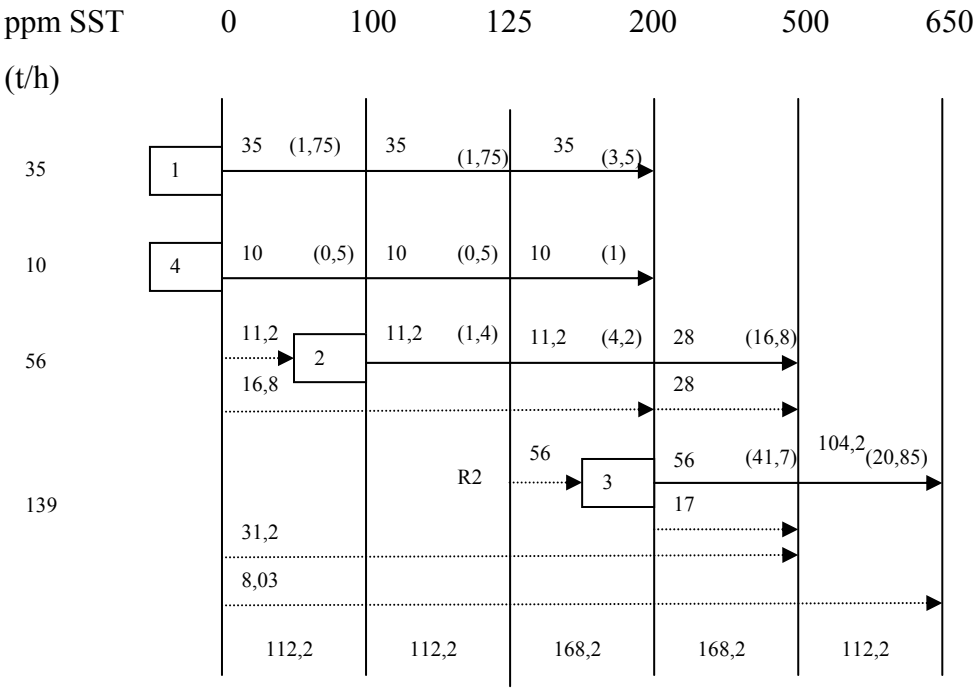


Figura 2.3 – DFA regeneração e reúso

No DFA para regeneração e reúso a vazão mínima de água limpa é de 112,2 t/h e de água regenerada é de 56 t/h à 125 ppm.

A Figura 2.4 mostra o DFA com regeneração e reciclo realizado no MINEA.

Na Figura 2.4 o consumo de água limpa é de 56,2 t/h e de água regenerada é de 120 t/h a 125 ppm.

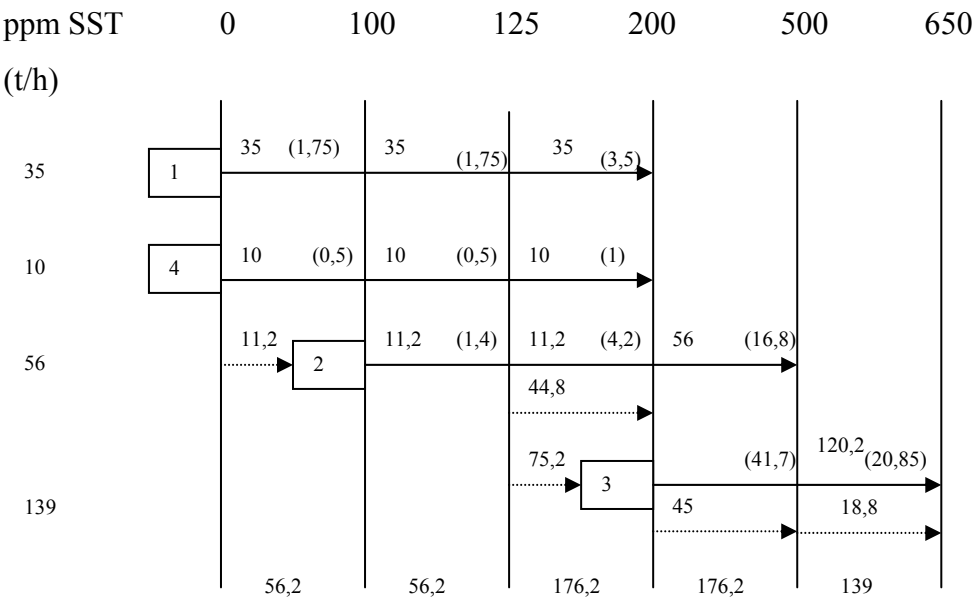


Figura 2.4 – DFA regeneração e reciclo

Passo 4: Construir fluxograma para regeneração e reúso e regeneração e reciclo.

As Figuras 2.5 e 2.6 mostram os fluxogramas para regeneração e reúso e regeneração e reciclo, respectivamente, correspondente aos DFA's das Figuras 2.3 e 2.4.

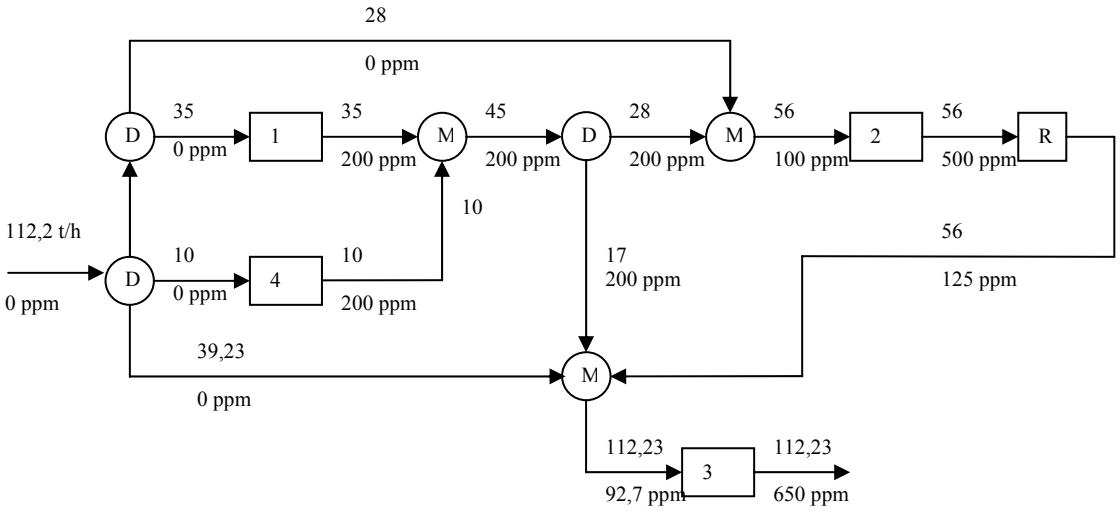


Figura 2.5 – Fluxograma para regeneração e reúso

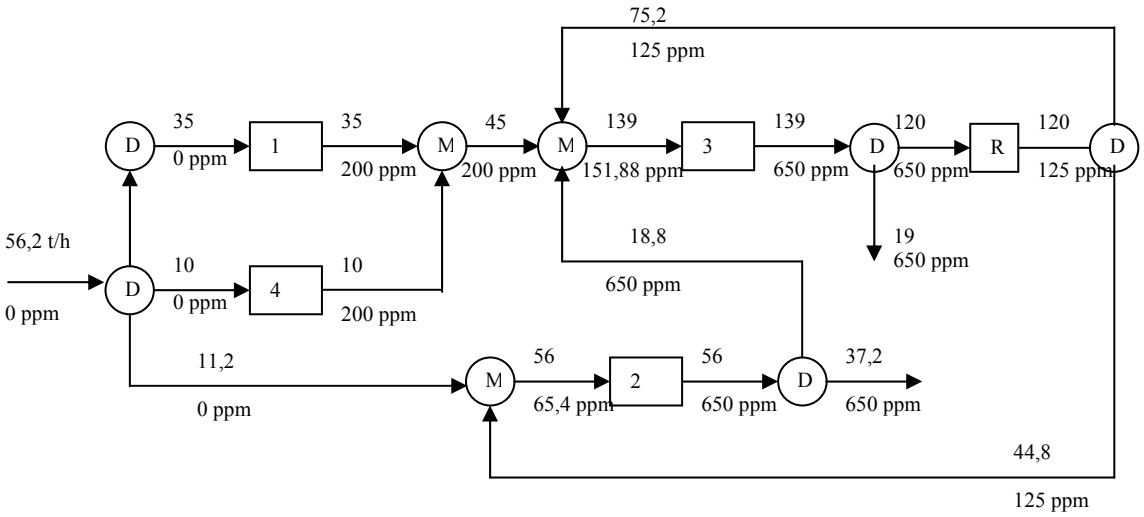


Figura 2.6 – Fluxograma para regeneração e reciclo

Observe que para regeneração e reciclo, a regeneração não ocorre na concentração *pinch* de 500ppm. A regeneração é realizada em 650 ppm, ou seja, acima da concentração *pinch* para máximo reúso. A meta de eficiência do sistema de regeneração é de 80%.

Passo 5: Não houve extrapolações de concentrações nos fluxogramas.

Passo 6: Os fluxogramas das Figuras 2.5 e 2.6 são os fluxogramas finais do problema.

A seguir o mesmo exemplo será resolvido utilizando o algoritmo proposto no item 2.4.2.2.

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

Os dados do processo são de uma planta de fabricação de papel com um único contaminante e encontram-se na Tabela 2.5.

Será aplicado o procedimento proposto no item 2.4.2.2 com objetivo de: i) síntese do fluxograma com mínimo consumo de água através da regeneração e reúso e através da regeneração e reciclo, ii) especificação da eficiência dos regeneradores.

Passo 1: Apenas um contaminante, não é necessário escolher referência.

Passo 2: Resolução DFA para máximo reuso. Resultado já mostrado na Figura 2.2 e reapresentado na Figura 2.7.

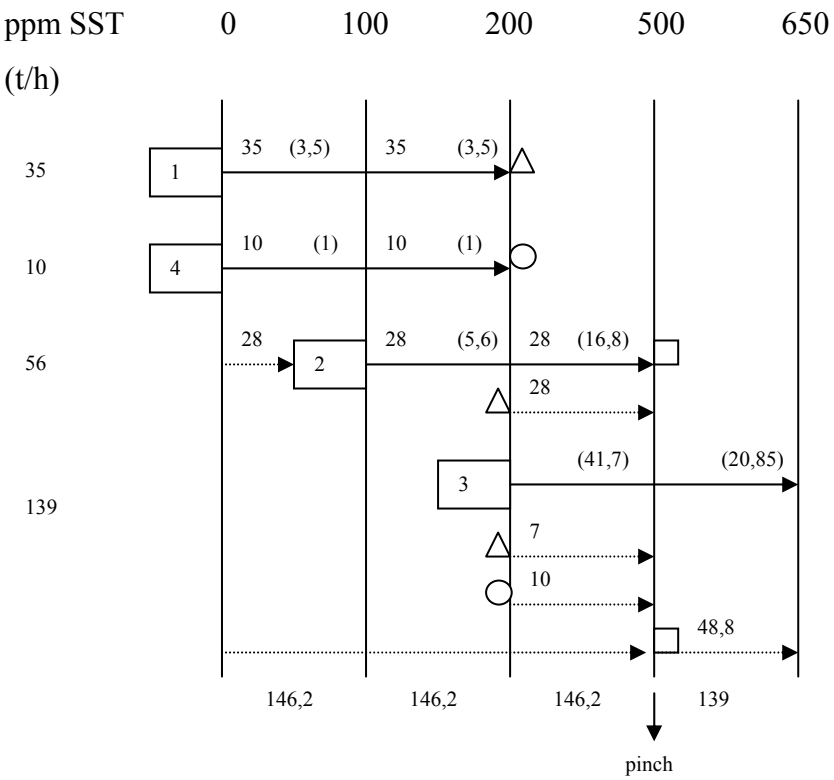


Figura 2.7 – DFA máximo reúso

Passo 3: A concentração de saída do regenerador é a menor concentração máxima de entrada nas operações (C_o) diferente da concentração da fonte externa, ou seja, 100 ppm (Passo 3 do item 2.4.2.2). A corrente da operação 2 é regenerada.

A Figura 2.8a mostra o DFA para regeneração e reúso e a Figura 2.8b mostra o DFA para regeneração e reciclo.

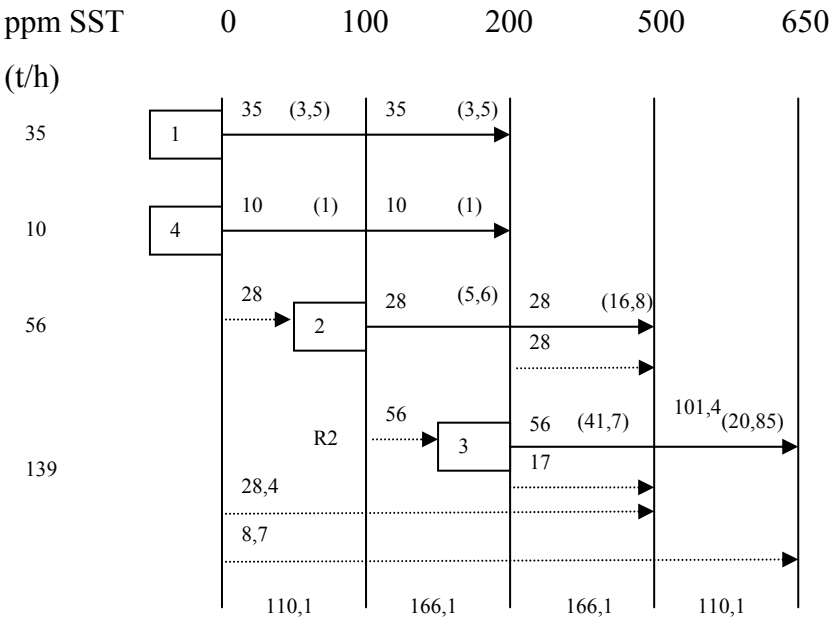


Figura 2.8a – DFA regeneração e reúso

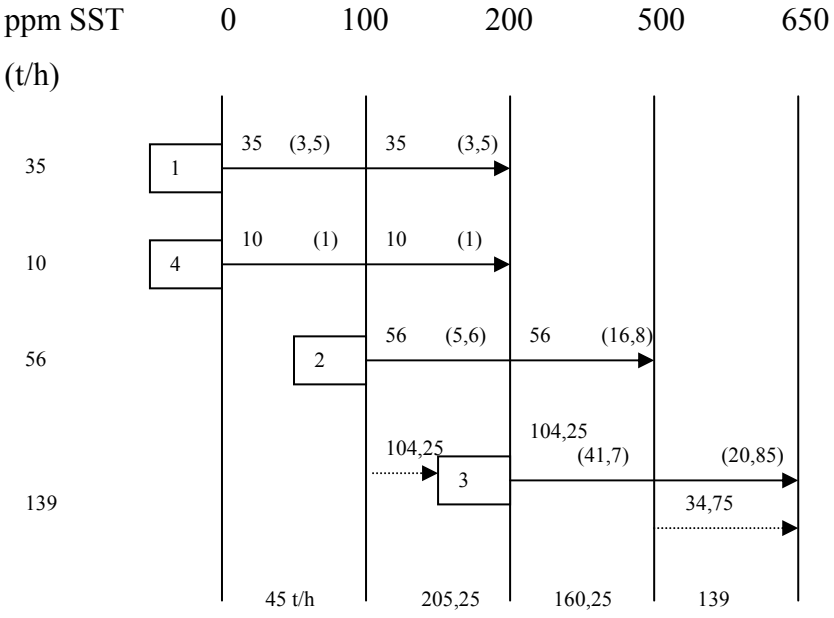


Figura 2.8b – DFA regeneração e reciclo

Passo 4: As Figuras 2.9a e 2.9b apresentam os fluxogramas para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo, respectivamente. O problema tem apenas um contaminante.

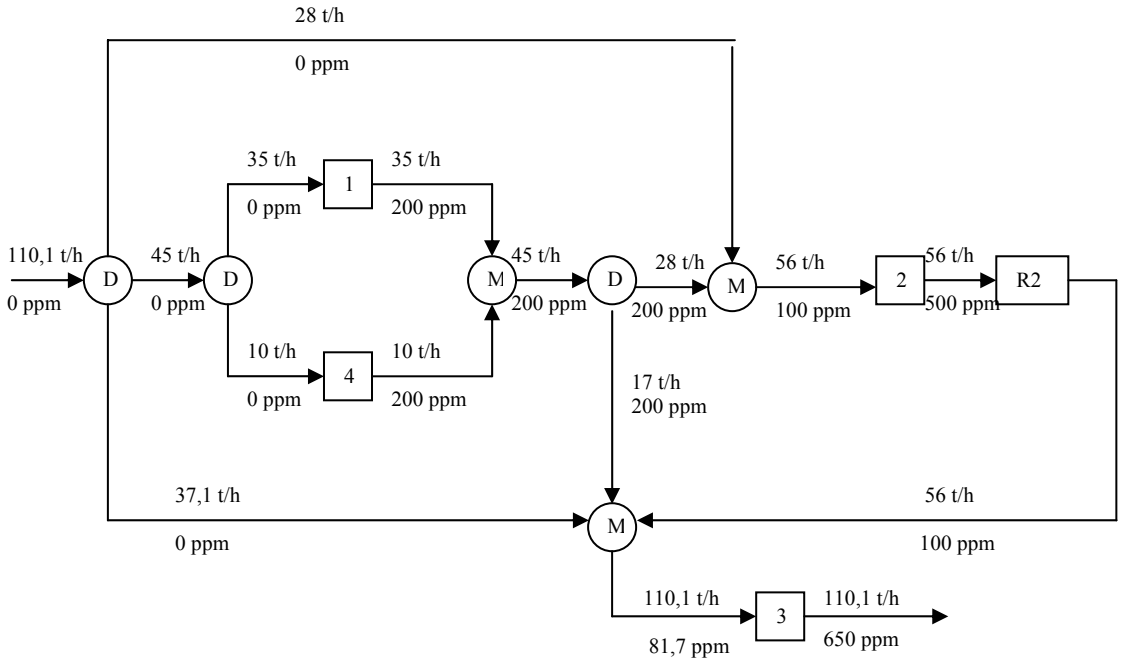


Figura 2.9a – Fluxograma regeneração e reúso

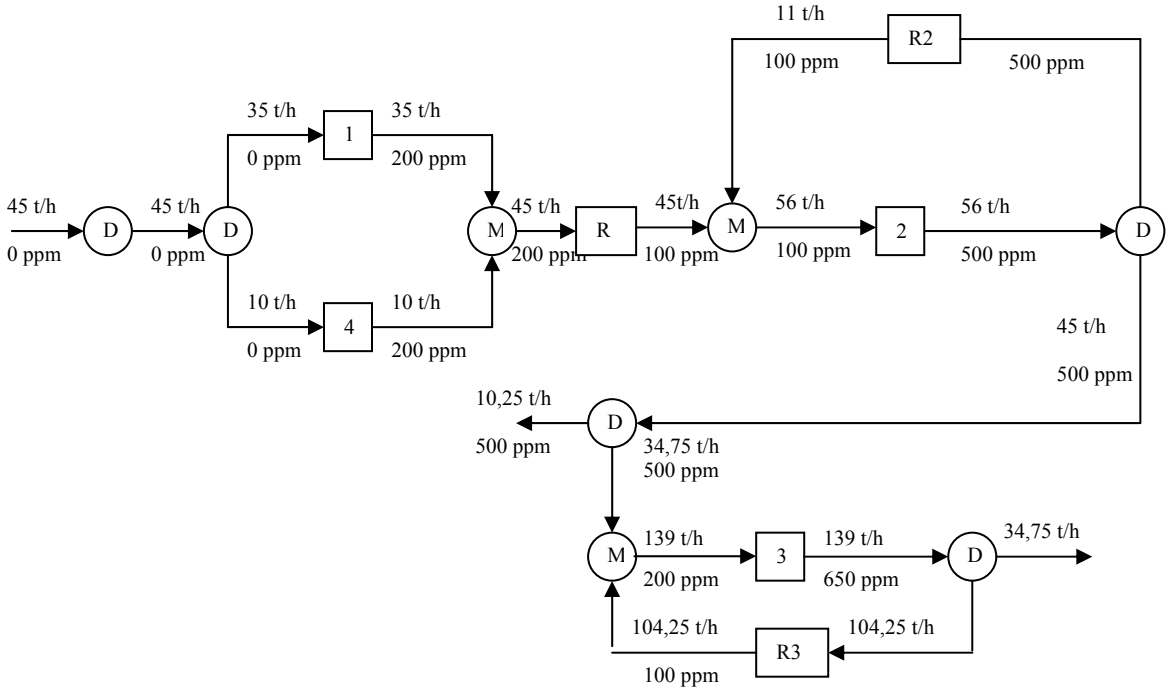


Figura 2.9b – Fluxograma regeneração e reciclo

Passo 5: Não foram extrapoladas concentrações máximas de entrada e saída nas Figuras 2.9a e 2.9b. Não é necessário adicionar novos regeneradores.

Passo 6: Não foi necessário ajustar vazões.

Passo 7: A eficiência do regenerador R2 é de 80% na Figura 2.9a, a qual será utilizada como meta para síntese do sistema de tratamento de efluentes para regeneração e reúso. A eficiência dos regeneradores R1, R2 e R3 da Figura 2.9b são de 50%, 80% e 84,6%, respectivamente.

Segundo informações das Tabelas 2.2, 2.3, 2.4, os processos de regeneração viáveis para remoção de SST são Coagulação – floculação – sedimentação (> 75%), Flotação (> 75%) (DOERR *et al*., 1998) e Osmose inversa (≥ 50%).

***Passo 8*:** Conforme critério de escolha, para regeneração da corrente 2 podem ser utilizadas as técnicas de coagulação-floculação-sedimentação e flotação.

Todas técnicas selecionadas como viáveis atingem concentração C_{reg} maior que $C_{o,}$ mas procura-se aquela que disponibilize o contaminante na concentração meta C_o (100 ppm). Então serão necessários tratamentos em série.

2.5.2 DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes (YANG *et al*. ,2000).

Este exemplo também se refere ao processo de fabricação de papel com sete operações e dois contaminantes: SST e DQO. Os dados das operações do processo são mostrados na Tabela 2.5 com ajuste na quantidade de massa transferida (Δm) do contaminante DQO na operação 7.

O método algorítmico proposto no item 2.4.2.1 será aplicado para a síntese do processo com mínimo custo anual total através da regeneração e reúso e da regeneração e reciclo.

2.5.2.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

O algoritmo proposto no item 2.4.2.1 é então utilizado.

Passo 1: O contaminante de referência é DQO porque tem o menor valor de ΔCRj priorizando o reuso de água com maior concentração do contaminante (GÓMEZ *et al*. 2001).

Tabela 2.5 - Dados do Problema

Operação	Contaminante	Ce,máx(ppm)	Cs,máx(ppm)	Δm (kg/h)	F_{lim} (t/h)
1	SST	0	200	7000	35
	DQO	0	200	7000	
2	SST	100	500	22400	56
	DQO	100	600	28000	
3	SST	200	650	62550	139
	DQO	220	500	38920	
4	SST	0	200	2000	10
	DQO	50	300	2500	
5	SST	50	300	8750	35
	DQO	50	350	10500	
6	SST	50	200	1050	7
	DQO	50	250	1400	
7	SST	50	300	13200	52,8
	DQO	50	200	7920	

A concentração de entrada dos contaminantes precisa ser ajustada. O ajuste é realizado considerando uma relação de transferência linear dos contaminantes para considerar a transferência simultânea destes entre as correntes. A Tabela 2.6 compara a concentração do contaminante SST nas operações.

Tabela 2.6 - Concentrações de SST em relação ao contaminante de referência DQO

DQO	0 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	220 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	500 ppm	600 ppm
Op1 (SST)	0			200						
Op2 (SST)			100							500
Op3 (SST)					200				650	
Op4 (SST)		0					200			
Op5 (SST)		50						300		
Op6 (SST)		50				200				
Op7 (SST)		50		300						

Pode-se observar na Tabela 2.6 que a concentração de entrada do contaminante SST na operação 4 deve ser de 0 ppm correspondendo a 0 ppm DQO, porque as concentrações de SST e DQO na fonte de água externa são de 0 ppm de ambos contaminantes. Então a concentração de entrada de SST é deslocada para 0 ppm conforme mostra a Tabela 2.7.

Tabela – 2.7 Concentrações de entrada de SST deslocadas em relação a DQO

DQO	0 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm	350 ppm	480ppm	600 ppm
Op1 (SST)	0			200					
Op2 (SST)			100						500
Op3 (SST)				200				650	
Op4 (SST)	0				200				
Op5 (SST)		50					300		
Op6 (SST)		50			200				
Op7 (SST)		50		300					

A Tabela 2.8 mostra os dados do problema com as concentrações ajustadas para transferência simultânea dos contaminantes.

Tabela 2.8 – Tabela problema com concentrações ajustadas.

Operação	Contaminante	Ce,máx(ppm)	Cs,máx(ppm)	Δm (g/h)	F_{lim} (t/h)
1	SST	0	200	7000	35
	DQO	0	200	7000	
2	SST	100	500	22400	56
	DQO	100	600	28000	
3	SST	**200**	**650**	62550	139
	DQO	**200**	**480**	38920	
4	SST	0	200	2000	10
	DQO	0	250	2500	
5	SST	50	300	8750	35
	DQO	50	350	10500	
6	SST	50	200	1050	7
	DQO	50	250	1400	
7	SST	50	300	13200	52,8
	DQO	50	200	7920	

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração, usando os dados do contaminante de referência. O DFA obtido é mostrado na Figura 2.10.

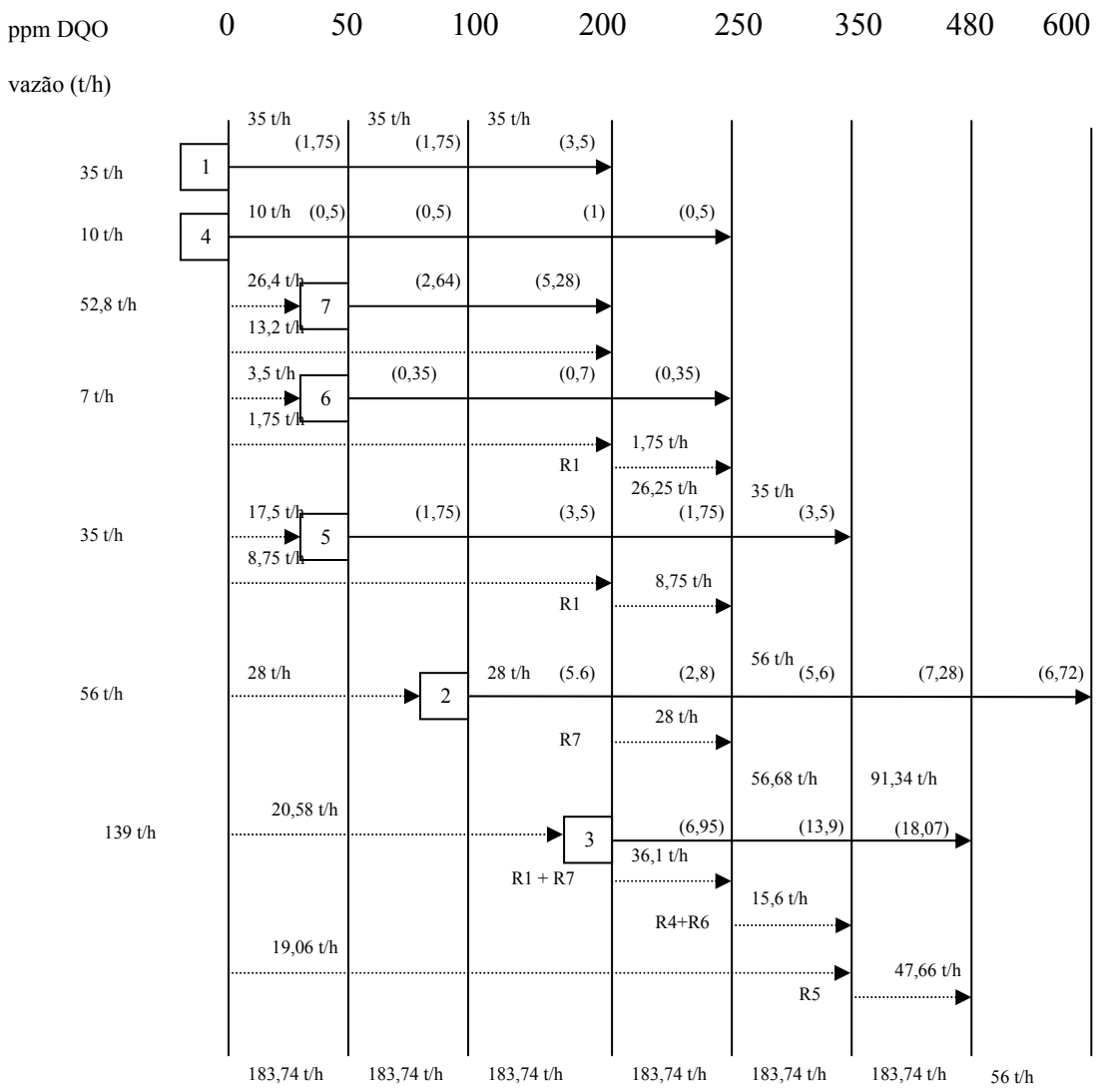


Figura 2.10 – DFA para máximo reúso, contaminante de referência DQO.

Na Figura 2.10 observa-se que a concentração *pinch* é de 480 ppm DQO.

Neste exemplo as operações que utilizam apenas água limpa não atingem a concentração de saída igual à concentração *pinch*, ou seja, não atingem a concentração suficiente para regeneração. A vazão disponível da operação 3, operação que termina na concentração *pinch*, para regeneração não atende à demanda de água das operações localizadas antes da concentração *pinch*. Neste caso é necessário regenerar operações que terminam abaixo da concentração *pinch* para atender a demanda de vazão de água regenerada. Dentre as operações que terminam abaixo da concentração *pinch*, são selecionadas para regeneração aquelas que utilizam apenas água pura, ou seja, com concentração de entrada em 0ppm. A regeneração das correntes fora da concentração *pinch* ocasionaria a disponibilidade de excesso de água regenerada. Para evitar o excesso de

vazão de água tratada, as correntes são regeneradas conforme as operações terminam no DFA e a demanda por água com concentração igual à da fonte de água regenerada. Assim algumas operações podem ser parcialmente regeneradas. As correntes 1 e 4 iniciam em 0 ppm e seguem para a regeneração de efluentes dentro do processo.

Passo 3: Construir DFA para regeneração e reúso e regeneração e reciclo após selecionar a técnica de regeneração. A Tabela 2.9 mostra as técnicas de tratamento viáveis para regeneração dos contaminantes DQO e SST.

Tabela 2.9 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes DQO e SST

DQO	Eficiência	SST	Eficiência
Coagulação-Floculação-sedimentação	≥ 50%	Coagulação-Floculação-sedimentação	> 75%
Troca iônica	50%	Troca iônica	> 90%
Osmose Inversa	≥ 50%	Osmose Inversa	≥ 50%
Adsorção em carvão	50%	Centrifugação	85%
Biológico	> 90%	Biológico	> 90%
Ozônio	≥ 50%	Filtração	90%

O preço da água CEDAE é por faixa de consumo conforme já informado no passo 3 do item 2.5.1.1. A Tabela 2.10 mostra os tratamentos viáveis para o contaminante de referência DQO com respectivos custos de investimento e operacional.

Tabela 2.10 – Processos de regeneração viáveis para o contaminante de referência DQO

DQO	OC ($/m^3)
Coagulação – sedimentação – Filtração (DOEER *et al.*)	0,0132 a 0,1321
Troca iônica (DOEER *et al*., 1998)	0,0600 a 0,2642
Osmose Inversa (DOEER *et al.*)	0,0079 a 0,5283
Tratamento Biológico (GUNARATNAM *et al*, 2005)	0,0067

A Tabela 2.11 mostra os custos de operação com água CEDAE (C_w) e com o tratamento/regeneração para uma faixa de concentrações de água regenerada do contaminante de referência DQO. As vazões foram calculadas para opção com regeneração e reciclo no MINEA. Foram utilizados os valores médios dos índices.

Tabela 2.11 – Custo operacional das técnicas de tratamento viáveis para regeneração e reciclo (MINEA)

C_{reg} (ppm)	f_w (t/h)	f_{reg} (t/h)	C_w (ppm)	$C_{coagulação}$ ($/a)	$C_{Troca\ Iônica}$ ($/a)	$C_{Osmose\ Inversa}$ ($/a)	$C_{Biológico}$ ($/a)
0	0,0	186,5	0	117.085	423.750	430.006	10.746
50	45,0	161,4	857.404	101.327	366.720	372.134	9.300
100	92,4	127,3	1.761.003	79.931	289.286	293.557	7.336
200	144,1	102,9	2.746.574	64.601	233.801	237.252	5.929
300	175,6	54,4	3.346.438	34.173	123.678	125.504	3.136
400	184,8	10,2	3.522.450	6.404	23.176	23.518	588
500	186,5	0,0	3.554.857	0	0	0	0

Na Tabela 2.11 o tratamento biológico apresenta o menor custo operacional. Entretanto, as técnicas de filtração e tratamento biológico, embora sejam viáveis, são indicadas para tratamento final de efluentes conforme classificação de DOERR *et al*. (1998) e não são utilizadas para regeneração de correntes dentro do processo. A técnica de coagulação-floculação e sedimentação apresenta o segundo menor custo operacional, sendo a eficiência desta técnica selecionada para calcular a concentração de saída do regenerador. Esta técnica apresenta eficiência ≥50% para DQO e 75% para SST. Adotando eficiência de remoção de 75% DQO com a alimentação do regenerador na concentração *pinch* (480 ppm) é obtida a concentração de 120 ppm DQO na água regenerada utilizando a técnica de coagulação-floculação.

Note que quanto maior a remoção, mais caro é o tratamento. Entretanto, não se pretende atingir remoção de 100%. Pretende-se neste passo 3 selecionar a técnica de tratamento viável e de menor custo operacional. A eficiência de remoção desta técnica para o contaminante DQO é utilizada para calcular a concentração do efluente após tratamento, considerando que o efluente apresente uma concentração igual à concentração *pinch*.

Construir DFA para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo, com a nova fonte de água regenerada (efluente tratado) com 120 ppm DQO.

A Figura 2.11 mostra o DFA obtido para regeneração e reúso.

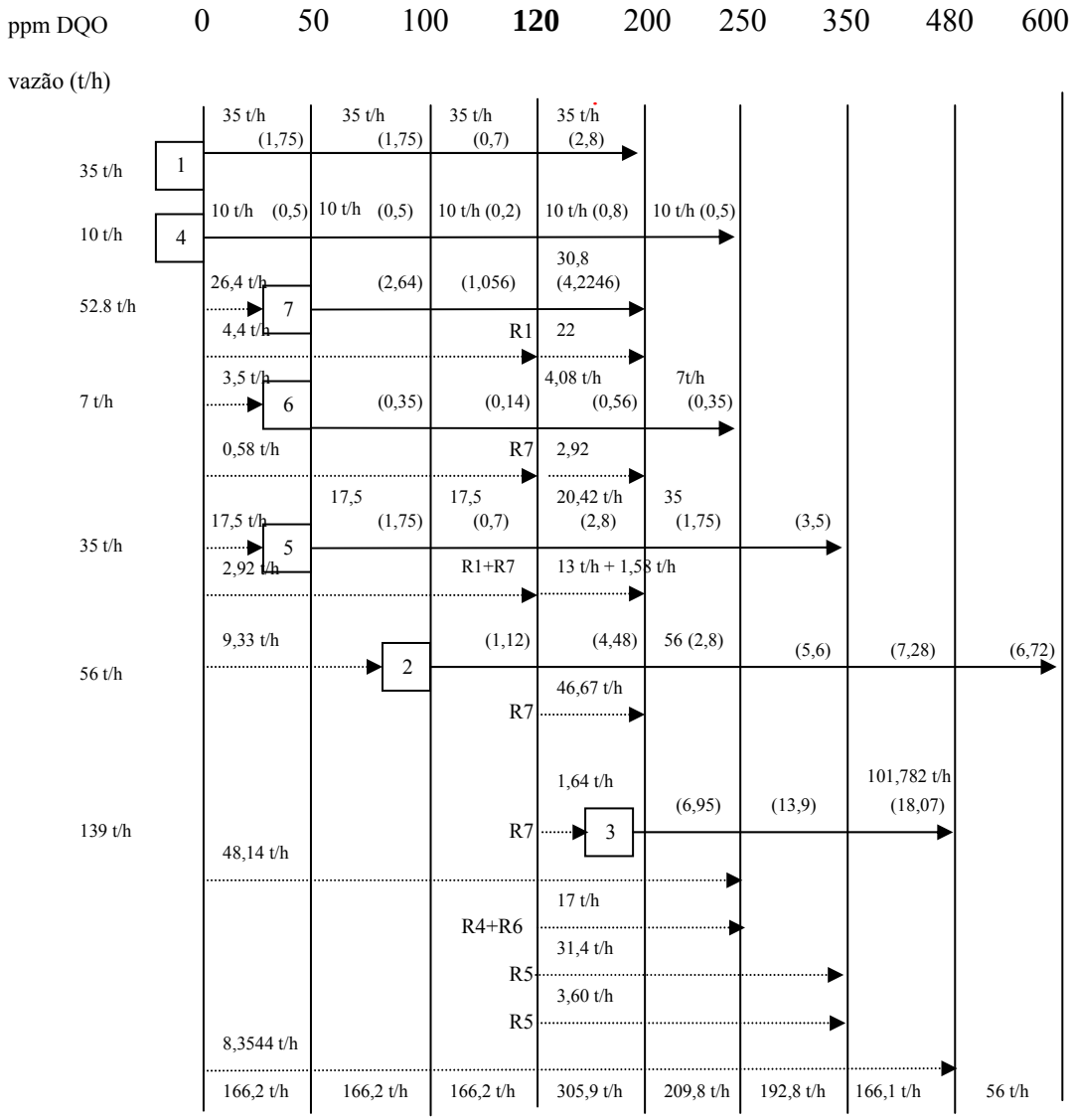


Figura 2.11 – DFA para regeneração e reúso com base no contaminante de referência DQO.

Na Figura 2.11 o consumo da fonte externa de água (0 ppm)é de 166,2 t/h e a vazão de água regenerada utilizada de 139,8 t/h.

A Figura 2.123 mostra o DFA para regeneração e reciclo.

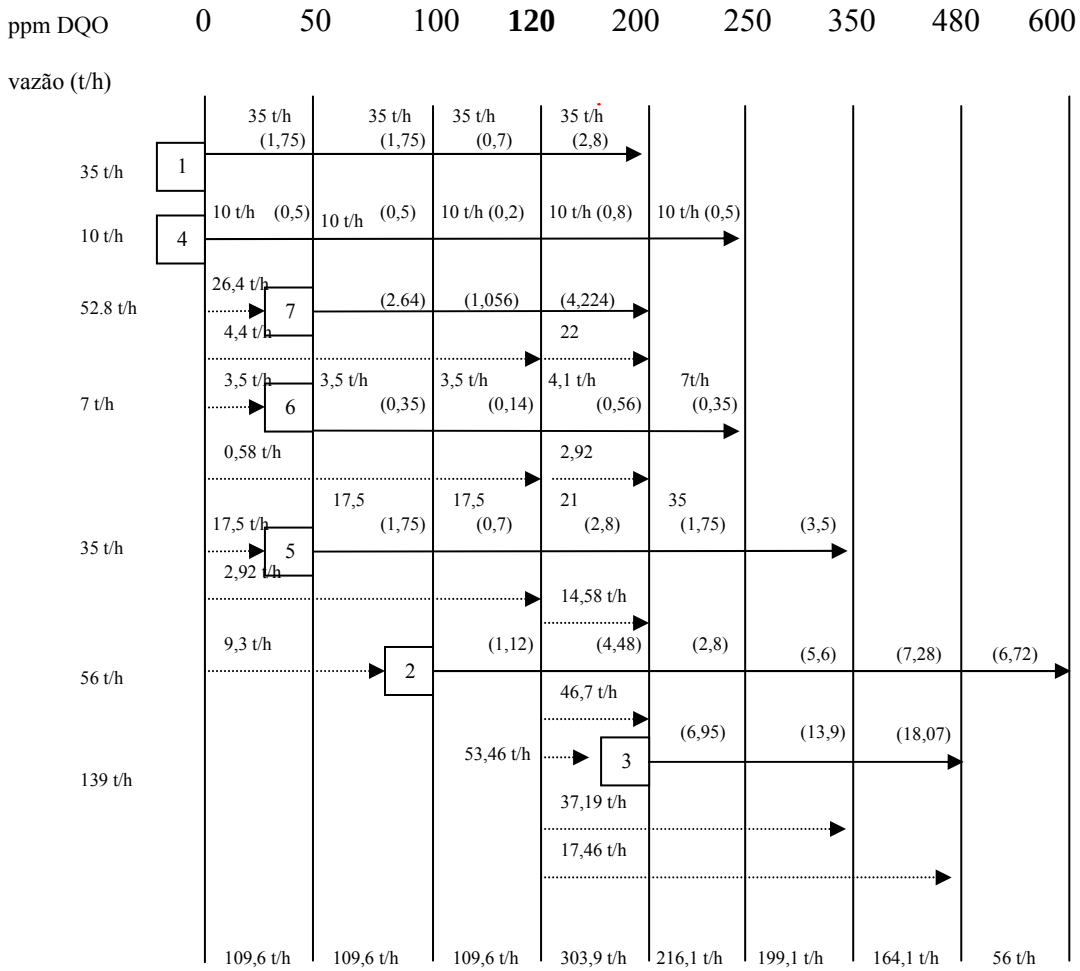


Figura 2.12 – DFA para regeneração e reciclo com base no contaminante de referência DQO.

Na Figura 2.12 o consumo de água limpa a 0 ppm é de 109,6 t/h e de água regenerada é de 112,2 t/h.

Passo 4: Desenho dos fluxogramas com regeneração e reúso e com regeneração e reciclo para o contaminante de referência DQO a partir dos respectivos DFA´s. Adição dos dados correspondentes para SST e realização dos balanços de massa para verificar os valores como mostrado nas Figuras 2.13 e 2.14.

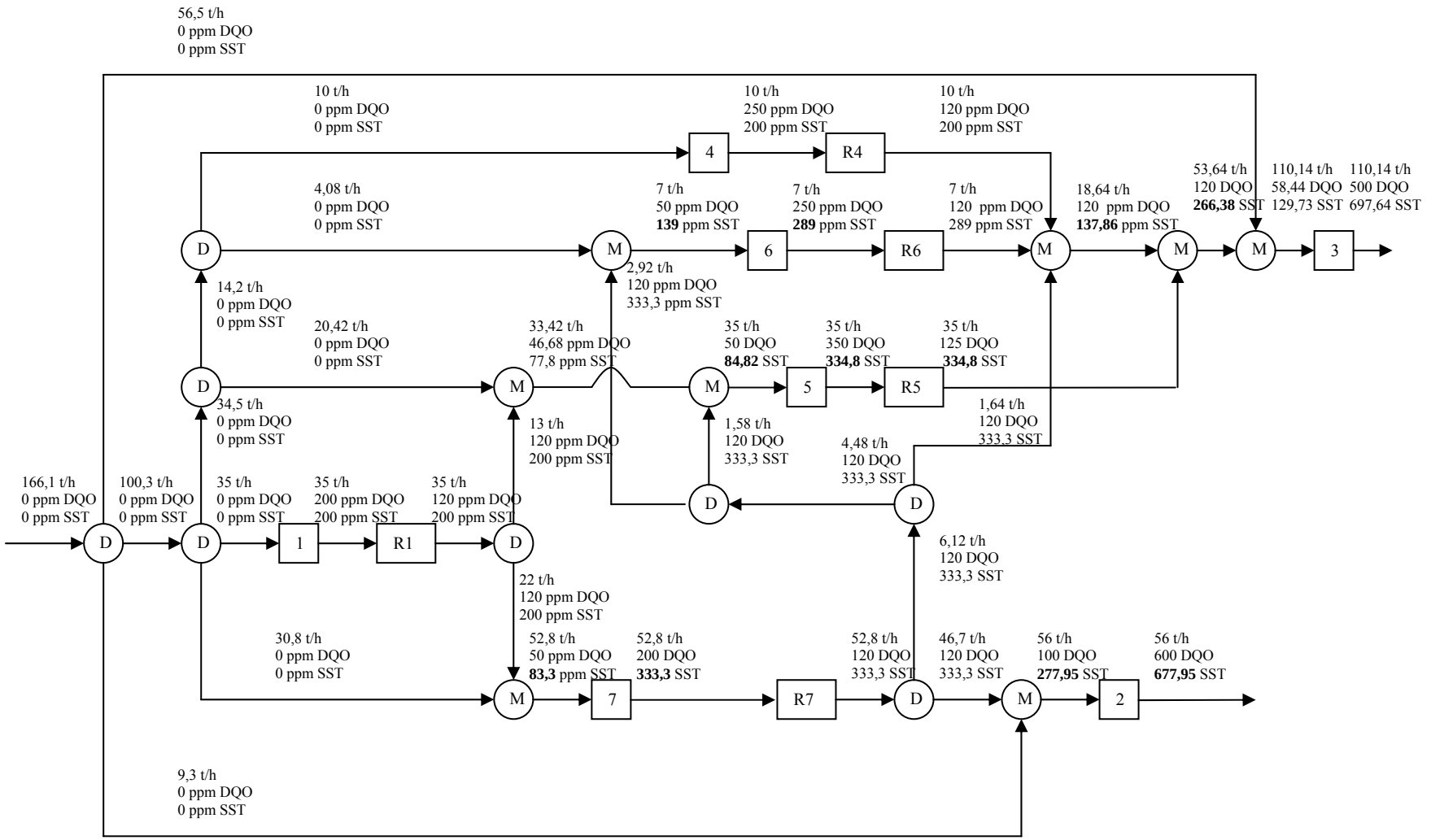


Figura 2.13 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO

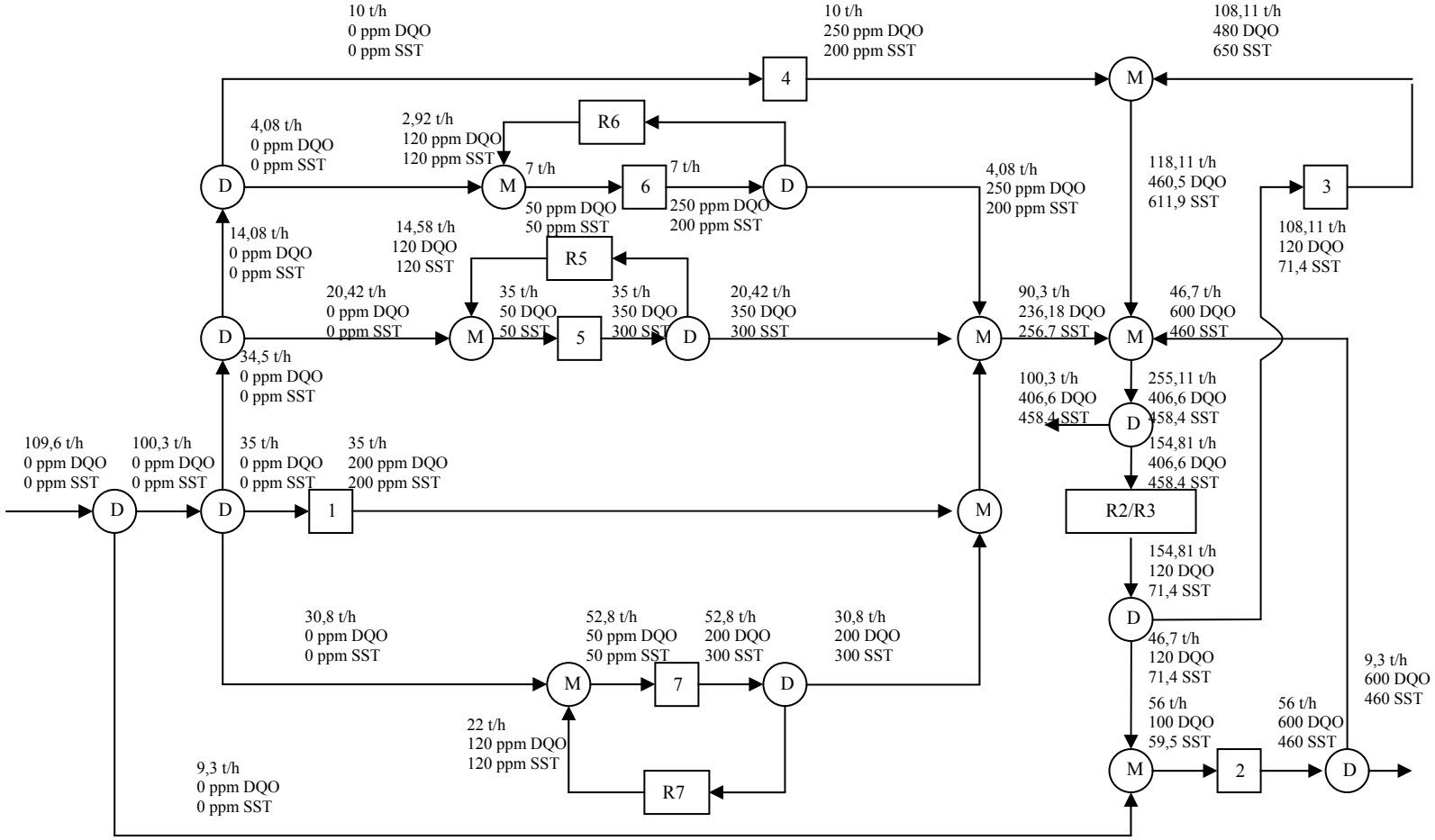


Figura 2.14 – 1.ª opção Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência DQO

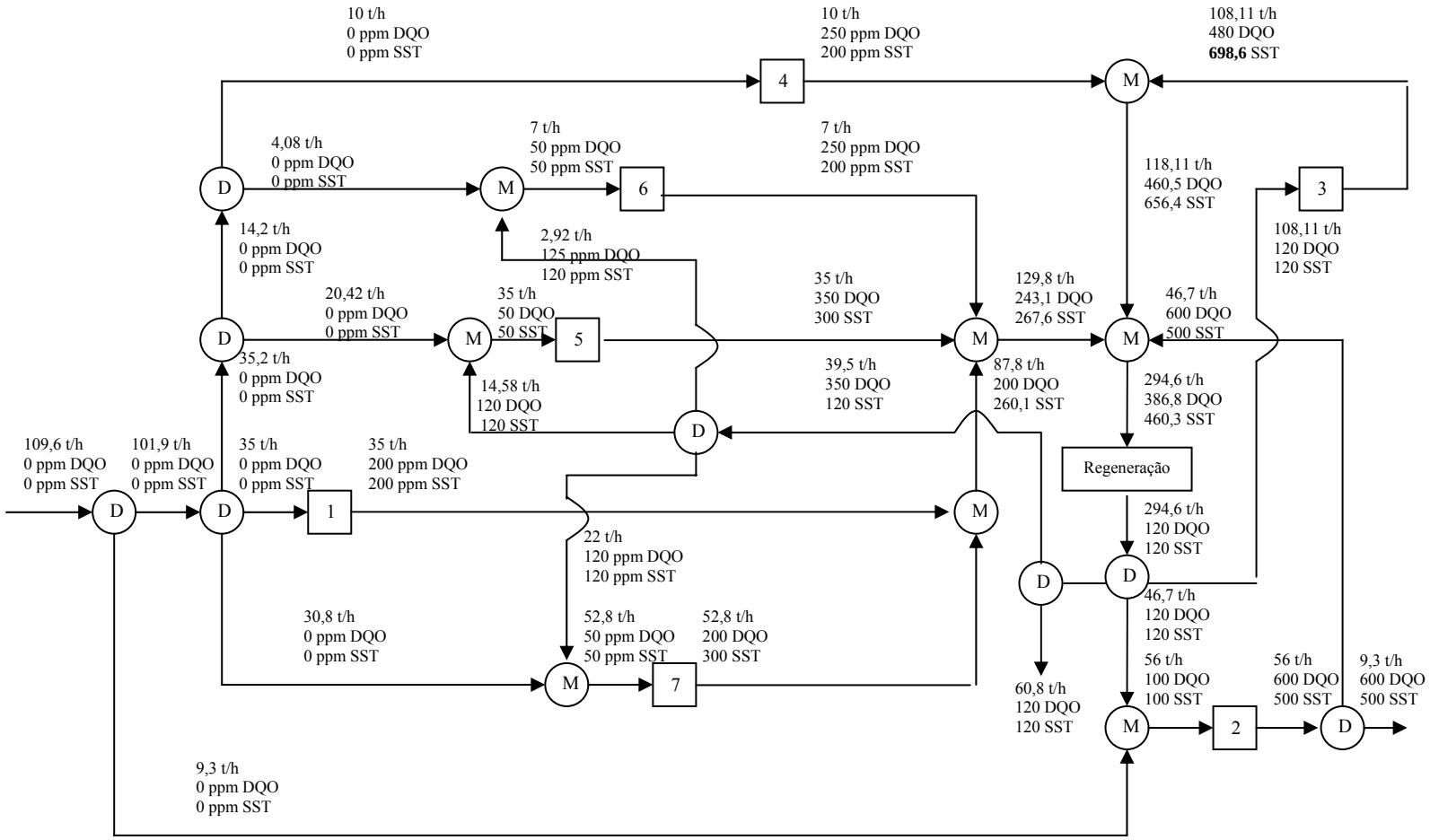


Figura 2.14 – 2.ª opção: Fluxograma para regeneração e reciclo para contaminante de referência DQO

Passo 5: As concentrações máximas de entrada do contaminante SST foram violadas nas operações 2, 3, 5, 6 e 7 no fluxograma para regeneração e reúso. Há também violação na concentração máxima de saída do contaminante SST (violação indicada em negrito) na operação 3 no fluxograma para regeneração centralizada e reciclo (2.ªopção) mostrado na Figura 2.14 – 2.ªopção. As concentrações do contaminante SST devem então ser ajustadas através da inclusão de novos regeneradores e/ou aumento da vazão da fonte externa de água.

Passo 6: As Figuras 2.15 e 2.16 mostram os fluxogramas para regeneração e reúso e para regeneração centralizada e reciclo (2.ªopção) após o ajuste das concentrações do contaminante SST. A meta de eficiência de cada regenerador para os contaminantes é recalculada no fluxograma final para opção de regeneração e reúso, conforme mostra a Tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes DQO e SST para opção de regeneração e reúso

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
DQO	1	40	35
	4	52	10
	5	65,7	35
	6	52	7
	7	40	52,8
SST	1	40	35
	5	60	35
	6	40	7
	7	60	52,8

A meta de eficiência de cada regenerador para os contaminantes é recalculada no fluxograma final para opção de regeneração e reciclo, conforme mostra a Tabela 2.13.

Tabela 2.13 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes DQO e SST para opção de regeneração descentralizada e reciclo (1.ªopção)

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
DQO	2/3	70,5	154,81
	5	65,7	14,58
	6	52	2,92
	7	40	22
SST	2/3	84,4	154,81
	5	60	14,58
	6	40	2,92
	7	60	22

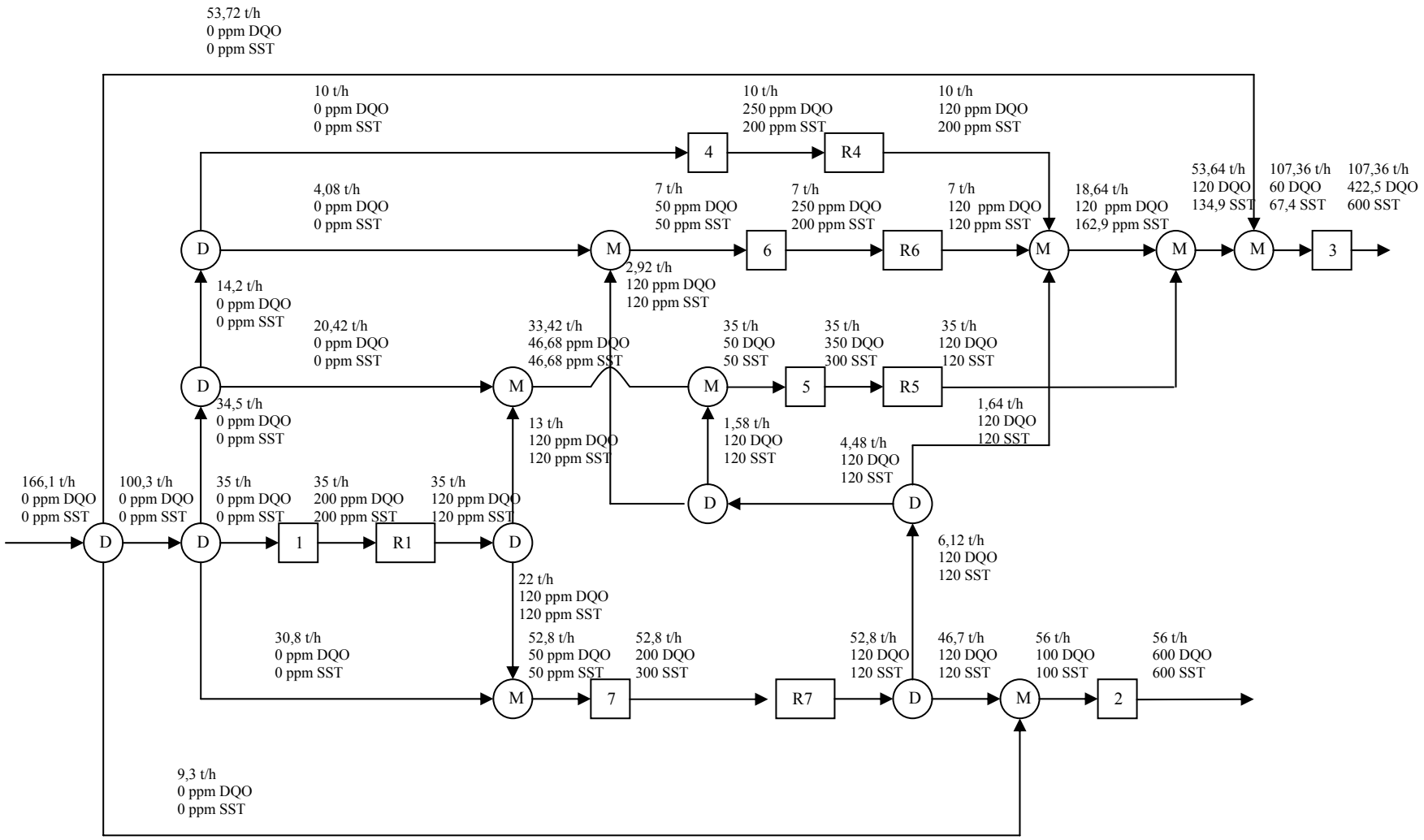


Figura 2.15 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO com ajustes.

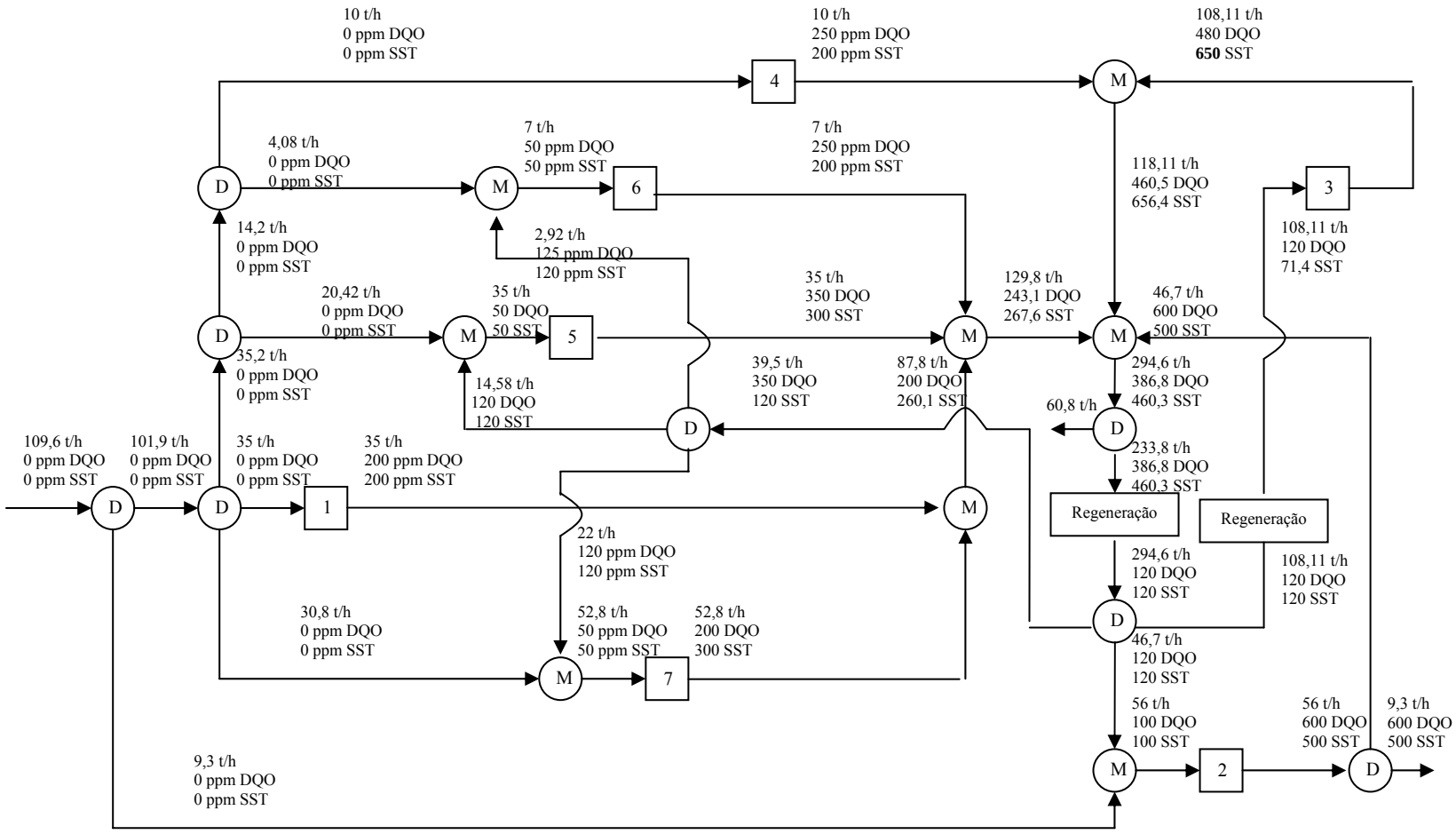


Figura 2.16 – 2.ª opção: Fluxograma para regeneração e reciclo para contaminante de referência DQO

Para ajuste da concentração do contaminante SST no fluxograma com regeneração centralizada e reciclo (2.ª opção) mostrado na Figura 2.16 - 2.ªopção, foi incluído um regenerador para SST com eficiência de 40,5% e mantido o regenerador com eficiência de 69% DQO e 74%SST.

O mesmo exemplo será resolvido com o método algorítmico proposto no item 2.4.2.2 para a síntese do processo com mínimo consumo de água através de regeneração e reúso e de regeneração e reciclo. Neste segundo procedimento a síntese do sistema de tratamento para regeneração é baseada na eficiência especificada no fluxograma para o mínimo consumo externo de água limpa.

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

O método algorítmico proposto no item 2.4.2.2 será aplicado para síntese do processo com mínimo consumo de água através de regeneração e reúso e através de regeneração e reciclo visando: i) síntese do fluxograma com mínimo consumo de água e, ii) especificação da eficiência dos regeneradores.

Os dados do processo são os de uma planta de fabricação de papel com dois contaminantes e encontram-se na Tabela 2.10.

Passo 1: O contaminante de referência é DQO porque tem o menor valor de ΔCRj priorizando o reuso de água com maior concentração do contaminante (Gómez et al. 2001). A concentração de entrada dos contaminantes precisa ser ajustada.

A concentração de entrada de SST é deslocada para 0 ppm conforme mostram as Tabelas 2.11 e 2.12 já apresentadas. A Tabela 2.13 reproduz os resultados do problema com as concentrações ajustadas para transferência simultânea dos contaminantes.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração.

A Figura 2.11 mostra DFA para máximo reúso para o contaminante de referência DQO, no qual verifica-se que a concentração *pinch* é de 500 ppm DQO.

A menor concentração de entrada máxima das operações é de 50 ppm (C_o), conforme definido o critério de escolha da concentração de saída da água regenerada.

Passo 3: A Figura 2.17 mostra a síntese do DFA com regeneração diferenciada e reúso e a Figura 2.18 mostra o DFA com regeneração diferenciada e reciclo.

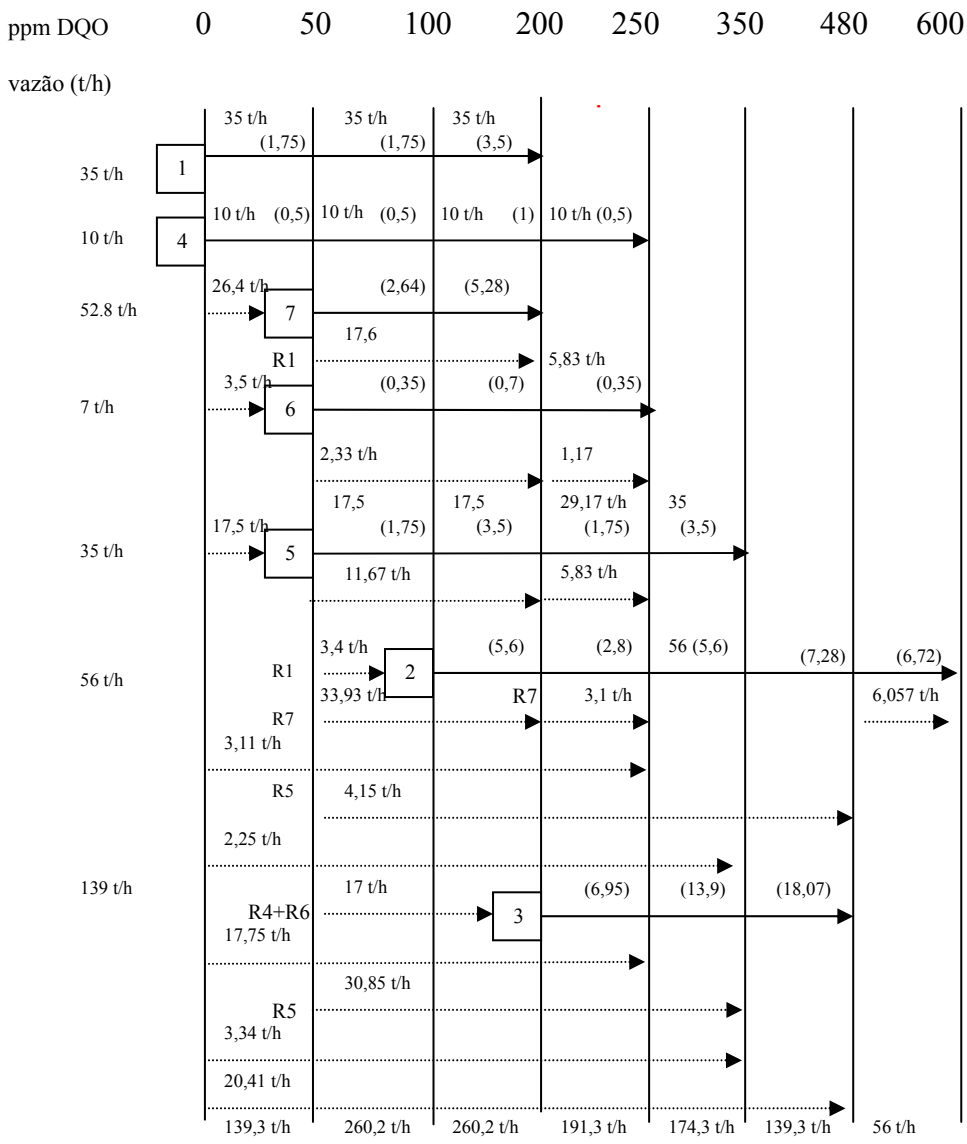


Figura 2.17 – DFA para regeneração e reúso com base no contaminante de referência DQO.

Na Figura 2.17 a meta de consumo de fonte externa de água é de 139,3 t/h, a concentração *pinch* manteve-se em 480 ppm.

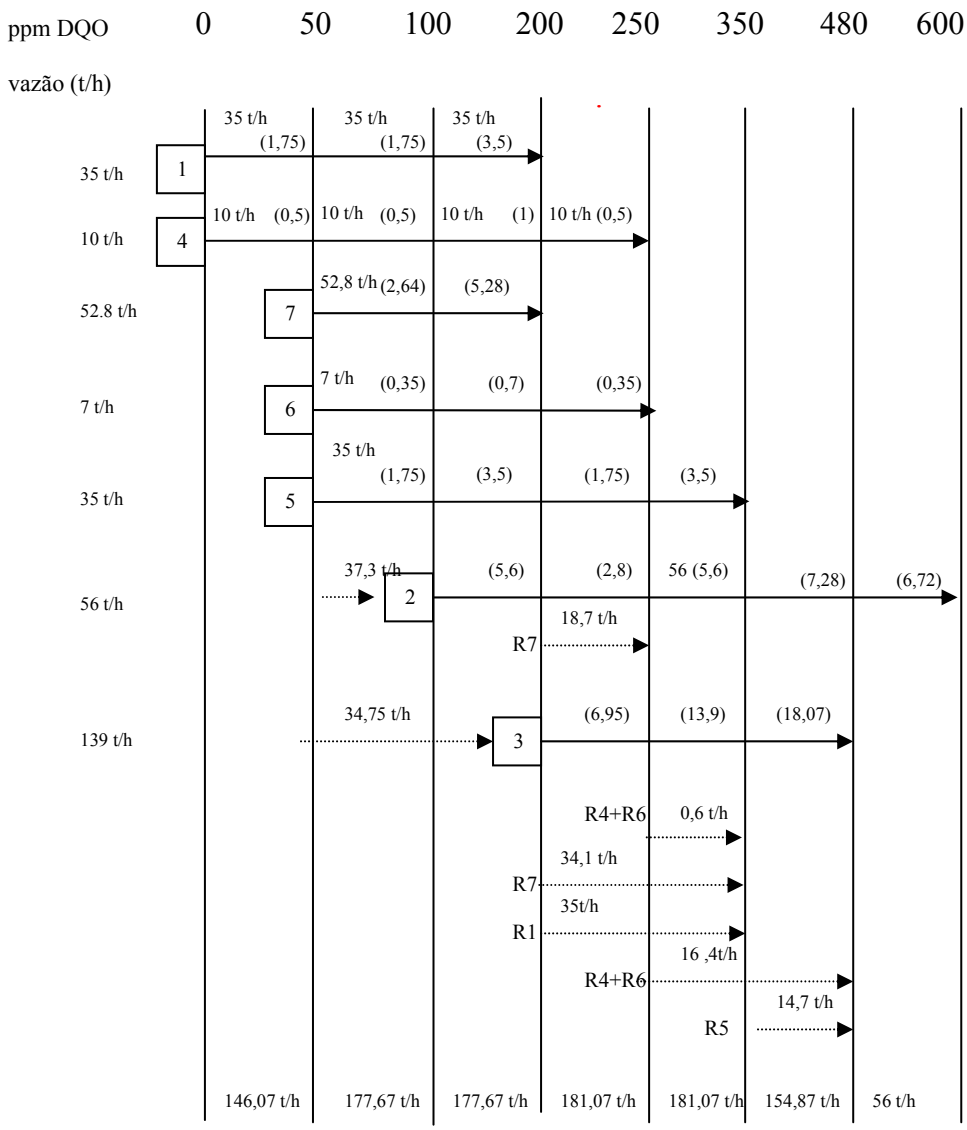


Figura 2.18 – DFA para regeneração e reciclo com base no contaminante de referência DQO.

A vazão de água limpa consumida foi de 146,1 t/h.

Passo 4: Síntese dos fluxogramas com regeneração e reúso e regeneração e reciclo para o contaminante de referência DQO, conforme mostram as Figuras 2.19 e 2.20, respectivamente. O balanço de massa do contaminante SST é realizado com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência (DQO).

Passo 5: Para regeneração e reúso as concentrações máximas de entrada do contaminante SST foram violadas nas operações 2, 3, 5, 6 e 7. Para regeneração e reciclo a concentração máxima de entrada do contaminante SST foi violada na operação 3. As concentrações do contaminante SST devem ser ajustadas através da inclusão de novos regeneradores e/ou aumento da vazão da fonte externa de água.

Passo 6: As Figuras 2.21 e 2.22 mostram os fluxogramas para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo com a concentração do contaminante SST ajustada, respectivamente.

A meta de eficiência para os contaminantes nos fluxogramas finais são mostradas nas Tabelas 2.14 e 2.15 para regeneração e reúso e regeneração e reciclo, respectivamente.

Tabela 2.14 - Meta de eficiência dos regenerados para os contaminantes DQO e SST para regeneração e reúso

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
DQO	1	75	35
	4	80	10
	5	85,7	35
	7	75	33,9
SST	1	75	35
	2	65,9	56
	7	33,3	7

Tabela 2.15 - Meta de eficiência dos regenerados para os contaminantes DQO e SST para regeneração e reciclo

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
DQO	Todas	89,6	166,85
SST	Todas	91,9	166,85

Passo 7: Os processos de regeneração viáveis para os contaminantes DQO e SST são mostrados na Tabela 2.16. Estas técnicas de tratamento foram extraídas dos Quadros 2.4 e 2.5.

Tabela 2.16 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes DQO e SST

DQO	eficiência	SST	eficiência
Coag-Floculação-sedimentação	≥ 50%	Coag-Floculação-sedimentação	> 75%
Troca iônica	50%	Troca iônica	> 90%
Osmose Inversa	≥ 50%	Osmose Inversa	≥ 50%
Adsorção em carvão	50%	Centrifugação	85%
Ozônio	≥ 50%	Filtração	90%

Passo 8: Dentre as técnicas de tratamento viáveis, aquelas com eficiência próxima a meta estimada são coagulação - floculação - sedimentação, osmose inversa e ozônio para remoção do contaminante DQO e coagulação- floculação- sedimentação e centrifugação para remoção de SST.

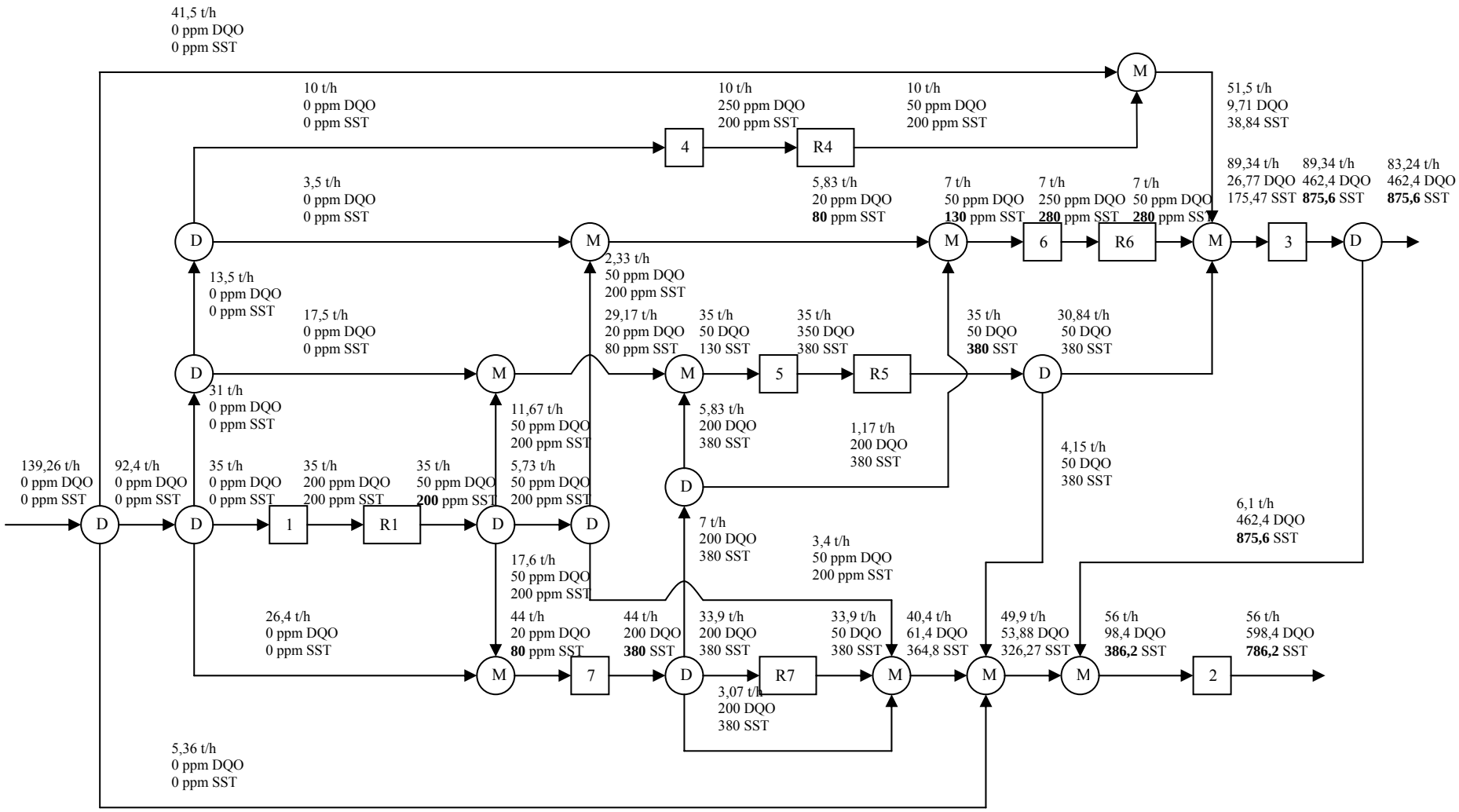


Figura 2.19 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO

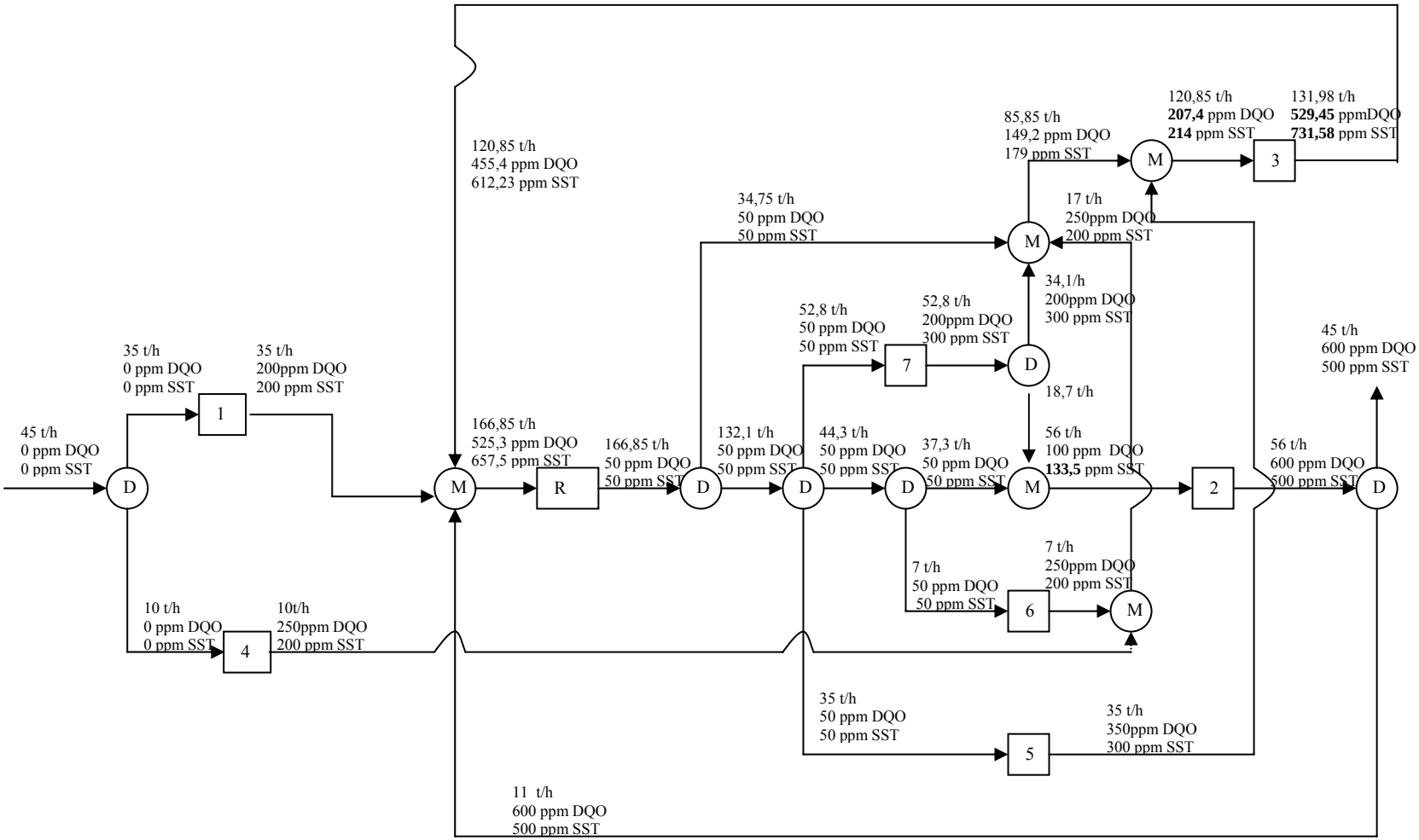


Figura 2.20 – Fluxograma para regeneração e reciclo

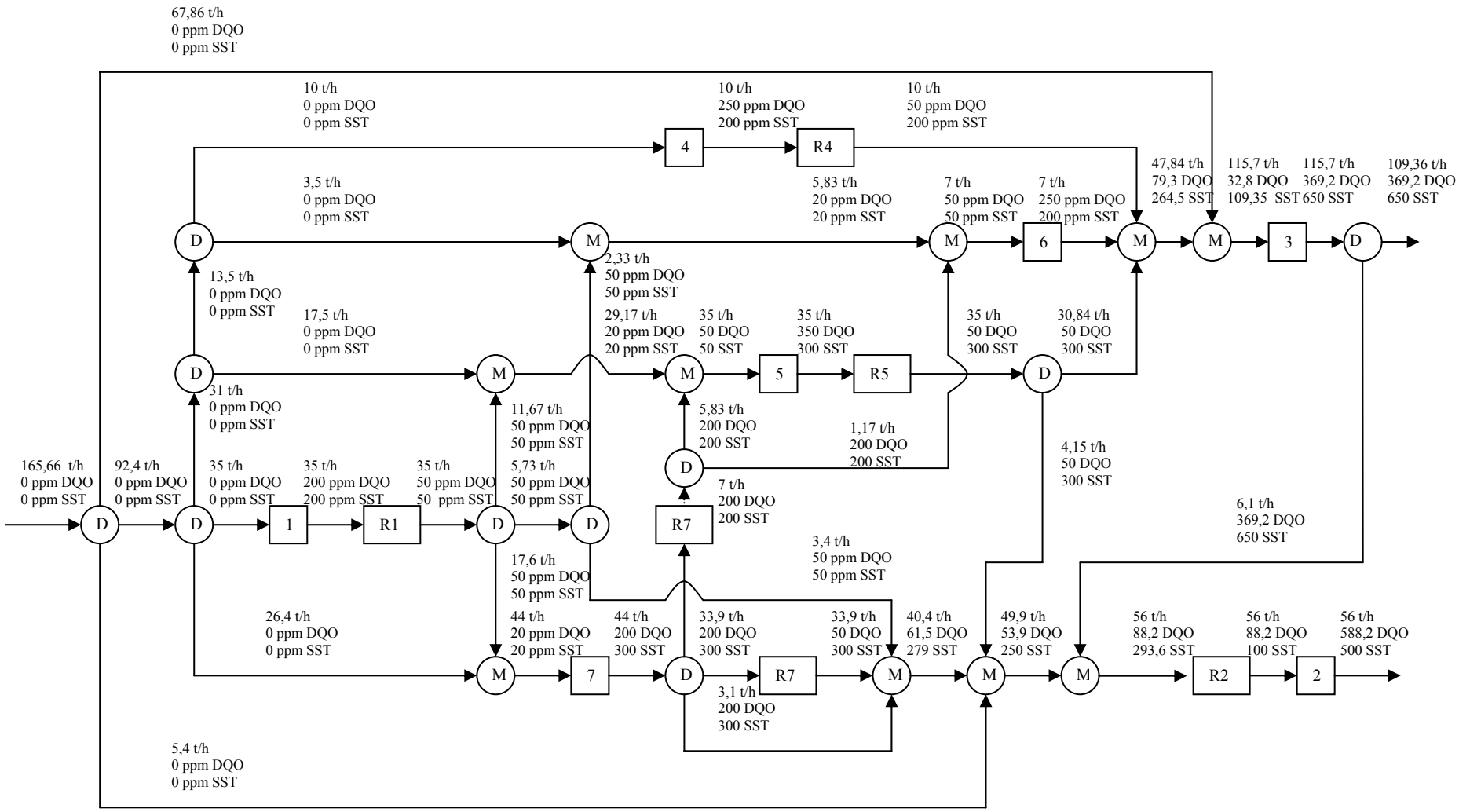


Figura 2.21 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO e com a concentração de SST ajustada

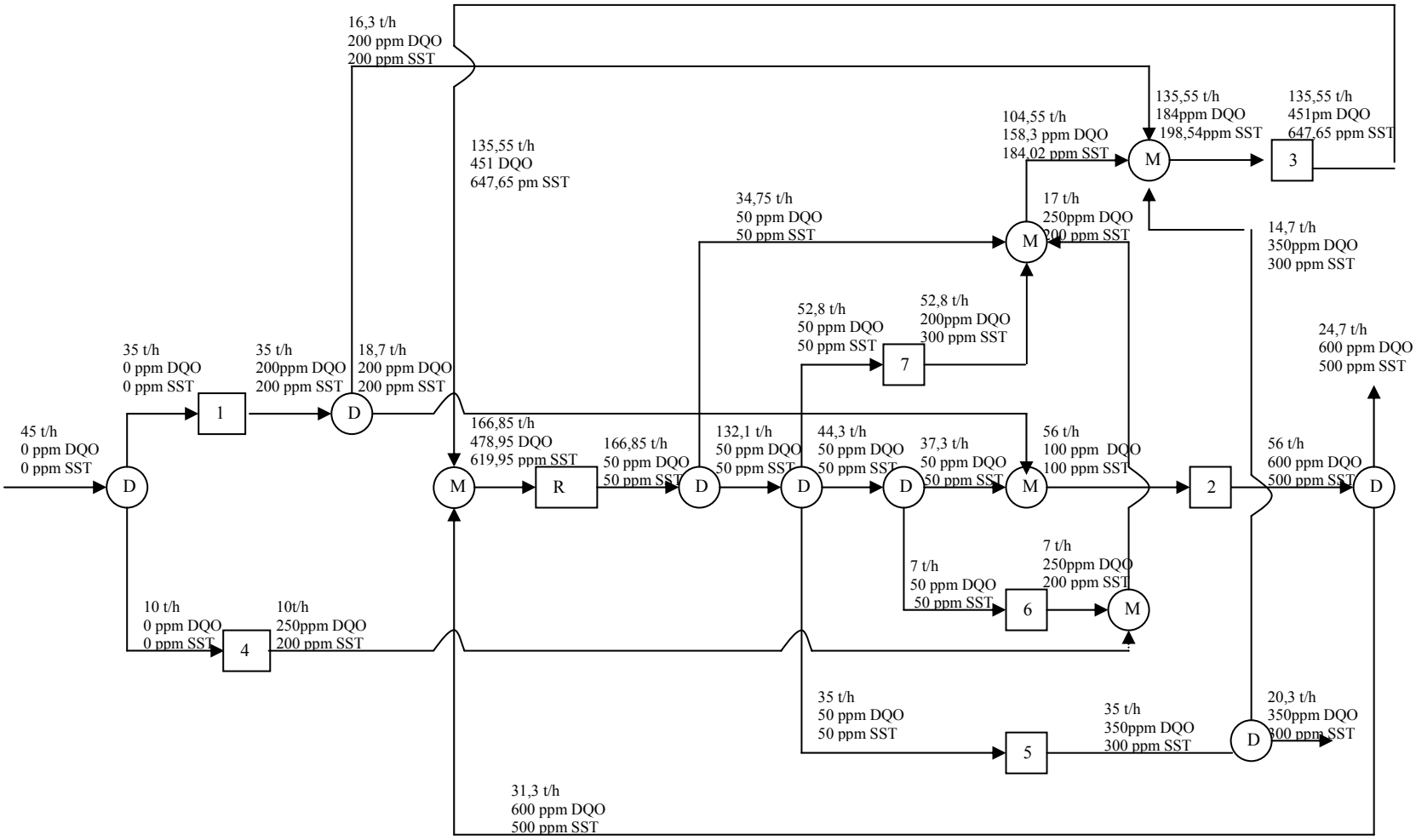


Figura 2.22 – Fluxograma para regeneração e reciclo e com a concentração de SST ajustada

2.6 Discussão dos Resultados

O exemplo com um contaminante apresentou redução no consumo de água limpa de 240 t/h (sem reúso) para 112 t/h (53,3%) utilizando o algoritmo 2.4.2.1 para regeneração e reúso, e redução para 110 t/h (54,2%) utilizando o algoritmo 2.4.2.2 para regeneração e reúso. Para regeneração e reciclo as vazões obtidas foram de 56 t/h (76,7%) e 45 t/h (81%) utilizando os algoritmos 2.4.2.1 e 2.4.2.2, respectivamente. A vazão inicial de água foi de 240 t/h. Estes resultados estão no Quadro 2.6.

No exemplo com dois contaminantes, o consumo de água limpa foi reduzido de 334,8 t/h para 166 t/h (50%) utilizando o algoritmo 2.4.2.1 para regeneração e reúso, e foi reduzido para 162,6 t/h (59,5%) utilizando o algoritmo 2.4.2.2 para regeneração e reúso. Para regeneração e reciclo as vazões foram de 109,6 t/h (67,3%) e 45 t/h (86,6%) com os algoritmos 2.4.2.1 e 2.4.2.2, respectivamente. O Quadro 2.6 compara os resultados de vazão obtidos para os dois exemplos utilizando os algoritmos para regeneração diferenciada com seleção do regenerador com Mínimo Custo Anual Total (Algoritmo 2.4.2.1) e para regeneração diferenciada com seleção do regenerador com Concentração de Entrada Mínima (Algoritmo 2.4.2.2).

Quadro 2.6 – Vazão mínima de água limpa (t/h)

exemplo	Algoritmo 2.4.2.1 (MCAT)		Algoritmo 2.4.2.2 (CEM)	
	Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo
2.5.1 – Um contaminante	112	56	110	45
2.5.2 – Múltiplos contaminantes	166	109,6	165,7	45

No exemplo com um contaminante, a eficiência do regenerador (para regeneração e reúso) utilizando o algoritmo 2.4.2.2.(CEM) é maior atingindo menor concentração de água regenerada (100ppm), sendo necessário menor vazão de água limpa (37,1 t/h) na operação 3. No algoritmo 2.4.2.1(MCAT) a água regenerada atinge 120 ppm sendo necessários 39,2 t/h de água limpa na operação 3. No exemplo com um contaminante o algoritmo 2.4.2.2 baseado na concentração de entrada mínima (CEM) obteve as menores vazões de água limpa embora a vazão regenerada seja maior na regeneração e reciclo.

No exemplo com dois contaminantes considerando regeneração e reúso, a vazão de água regenerada (300 t/h) e de água limpa (166t/h) são maiores com o algoritmo 2.4.2.1 (MCAT) que com o algoritmo 2.4.2.2(CEM), o qual apresentou vazão de água regenerada igual a 211,9 t/h e de água limpa igual a 165,7t/h. O problema envolvendo dois contaminantes apresentou, para opção de regeneração e reúso, uma vazão de água regenerada menor quando é utilizado o algoritmo 2.4.2.2. Para regeneração e reciclo, o algoritmo 2.4.2.2 (CEM) apresentou menores vazões de água limpa (45 t/h) e regenerada (333,7 t/h) que o algoritmo 2.4.2.1 (MCAT) com 109,6 t/h de água limpa e 387 t/h de água regenerada. Para estes dois exemplo apresentados o algoritmo 2.4.2.2 (CEM) apresentou os melhores resultados de vazão. Entretanto, seria necessário realizar avaliação econômica dos fluxogramas. O Quadro 2.7 compara os resultados de vazão obtidos para os exemplos apresentados no Apêndice I utilizando os algoritmos apresentados nos itens 2.4.2.1 e 2.4.2.2.

Quadro 2.7 - Vazão mínima água limpa para regeneração e reúso e regeneração e reciclo

Resultados	Exemplos	Dados Base	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.2	Algoritmo 2.4.2.2
			Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo
(Takama et al., 1980), EX AI1	Custo Anual Total ($/a)	Regeneração com: 707.000 (reciclo) 1.293.000 (reúso)	1.062.070	706.280	1.079.440	570.075
	Vazão 0 ppm (t/h)	102,3	56,4	45,8	56,4	45,8
	Vazão tratada (t/h)	235,4	124,3	117	124,3	113
	Técnicas de tratamento	STR, SAO,CSF	SAO/STR e SAO	STR, SAO, CFS	STR / CFS e SAO	SAO/ CFS
(Wang e Smith, 1994), EX AI2	Custo Anual Total ($/a)	1.186.000	1.151.527	201.169	1.226.539	1.069.432
	Vazão 0 ppm (t/h)	55,5	86,2	73	97,3	45
	Vazão tratada (t/h)	53,5	41,23	46,88	31,54	167,3
	Técnicas de tratamento	STR (concentração pinch)	CFS / CFS	CFS / SAO	CFS / SAO / STR	CFS / CFS CFS / SAO SAO / CFS
(Gunaratnam et al., 2005) EX AI3	Custo Anual Total ($/a)	578.217 (reg. com reciclo) 654.245 (máximo reúso)	1.210.754	1.427.816	1.210.754	1.014.895
	Vazão 0 ppm (t/h)	---- (59,7)	106,2	106,2	106,2	56
	Vazão tratada (t/h)	--- (176,3)	42,9	27,4	42,9	178

	Técnicas de tratamento	STR, BIO, API	BIO / API	STR/ BIO	API e BIO	BIO/STR, BIO/API, BIO/API e BIO
(Karuppiah e Grossmann, 2006) EX AI4	Custo Anual Total ($/a)	381.751,35 (máximo reuso c/reciclo)	396.960	380.700	770.772	826.446
	Vazão 0 ppm (t/h)	40	49,6	46,7	44,98	48,8
	Vazão tratada (t/h)	65	0	3,8	10	1,7
	Técnicas de tratamento	Não identifica (T2)	---	T2/ T2	T2	T2
(Karuppiah e Grossmann, 2006) EX AI5	Custo Anual Total ($/a)	874.057,37 (máximo reuso c/reciclo)	580.840	1.127.188	1.287.640	1.336.450
	Vazão 0 ppm (t/h)	40	68,76	68,75	71	65,5
	Vazão tratada (t/h)	134,23	11,76	8,4	17,5	23,4
	Técnicas de tratamento	Não identifica (T1 e T2)	T1/T2	T1/T2/T1	T1 / T2	T1 / T2 T1 / T2

Os símbolos das técnicas de tratamento Quadro 2.7 são explicados no Quadro 2.8.

Quadro 2.8 – Técnicas de Tratamento

Código	Técnica
STR	*Stripper*
SAO	Separador água - óleo
CSF	Coagulação - Sedimentação - Filtração
CFS	Coagulação – Floculação - Sedimentação
BIO	Tratamento Biológico
API	Separador (American Petroleum Institute)
T14	Tratamento 1 (Exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann, 2006)
T24	Tratamento 2 (Exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann, 2006)
T34	Tratamento 1 (Exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann, 2006)
T15	Tratamento 1 (Exemplo 3 de Karuppiah e Grossmann, 2006)
T25	Tratamento 2 (Exemplo 3 de Karuppiah e Grossmann, 2006)

No exemplo de TAKAMA *et al*. (1980) o algoritmo 2.4.2.2. obteve menor custo anual total para regeneração e reciclo devido às técnicas selecionadas para síntese do fluxograma. Para regeneração e reúso o custo do algoritmo foi maior devido a escolha de CFS em substituição à SAO. As vazões obtidas pelos dois algoritmos foram iguais. As técnicas selecionadas foram escolhidas de acordo com o contaminante a ser

removido e a eficiência do regenerador. O custo anual total dos algoritmos 2.4.2.1 e 2.4.2.2 foram menores que o resultado obtido por TAKAMA *et al*.(1980), conforme mostra a comparação com o dado base no Quadro 2.7.

No exemplo de WANG e SMITH (1994) o algoritmo 2.4.2.1 obteve menor custo anual total para as opções de síntese com regeneração e reúso e com regeneração e reciclo. Observou-se que o fluxograma com a regeneração dos três contaminantes, inclusive do contaminante C, apresentou menor custo total que o fluxograma sem a regeneração do contaminante C. Isto demonstrou que o aumento de vazão de água limpa para ajustar a concentração do contaminante C e excluir o regenerador de C, aumenta o custo anual total do fluxograma. O algoritmo 2.4.2.1 obteve custo anual total menor que o dado base, e o algoritmo 2.4.2.2 obteve custo anual total maior que o dado base.

No exemplo de GUNARATNAM *et al.* (2005) para opção de regeneração e reúso os resultados encontrados para o custo com os dois algoritmos foram iguais para os dois algoritmos. Para regeneração e reciclo o custo anual total com algoritmo 2.4.2.2 foi menor apesar da vazão de água regenerada ser maior (178 t/h). A inclusão de regeneradores aumentando a vazão de água regenerada para reciclo reduziu a vazão de consumo de água limpa e o custo anual total. O algoritmo 2.4.2.2 forneceu resultados melhores neste exemplo. Os algoritmos propostos não obtiveram resultados para o custo anual total menor que o trabalho de GUNARATNAM *et al*. (2005).

No exemplo AI4 de KARUPPIAH e GROSSMANN (2006) os melhores resultados foram obtidos utilizando o algoritmo 2.4.2.1 para as opções de regeneração e reúso e regeneração e reciclo. Ainda assim, para regeneração e reúso, o algoritmo 2.4.2.1 obtém custo anual total maior que os dados base. Para regeneração e reciclo, o algoritmo 2.4.2.2. obtém custo anual total menor que o dado base.

No exemplo AI5 de KARUPPIAH e GROSSMANN (2006) os melhores resultados foram obtidos utilizando o algoritmo 2.4.2.1 para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo. Assim, para regeneração e reúso, o algoritmo 2.4.2.1 obtém custo anual total menor que os dados base. Para regeneração e reciclo, o algoritmo 2.4.2.2. obtém custo anual total maior que o dado base.

Nos cinco exemplos do apêndice utilizando o procedimento algorítmico para síntese de fluxogramas com a opção de regeneração diferenciada e reúso e seleção do regenerador para o mínimo custo anual total (MCAT), foi incluído o reciclo do efluente final para a planta com objetivo de reduzir ainda mais o consumo de água limpa e o custo anual total.

2.7 Conclusões Parciais do Capítulo

A diferença entre os dois algoritmos está no passo 3, relacionada ao critério para determinar a concentração da água regenerada. O primeiro algoritmo, baseado na seleção da técnica de tratamento para o contaminante de referência com o menor custo anual total, consiste de seis passos e no último passo é obtido o fluxograma final incluindo a seleção e localização dos regeneradores para todos os contaminantes. O segundo algoritmo, baseado na seleção de um conjunto de técnicas cuja eficiência atinja a menor concentração de entrada e consiste de 8 passos. No último passo o fluxograma final somente é obtido quando o número de técnicas viáveis é reduzido, o que permite a análise (menor custo anual total) da evolução do fluxograma completo obtido através da substituição de técnicas viáveis e da necessidade de caracterização dos contaminantes na corrente de efluentes para síntese do sistema de regeneração.

O primeiro algoritmo tem solução mais rápida e permite como apresentado no primeiro exemplo do apêndice, a síntese do sistema de regeneração e do tratamento final de efluentes simultaneamente através do DFA. A agilidade do primeiro método se deve também ao software MINEA utilizado para calcular as vazões e determinar a técnica com menor custo anual total. Esta etapa agiliza consideravelmente o resultado.

Para os exemplos apresentados no Quadro 2.7 o algoritmo 2.4.2.1 apresentou os melhores resultados para custo anual total.

Capítulo 3

Síntese de Sistemas de Tratamento

3.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado procedimento para a síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos dentro da planta. Embora seja tipicamente um problema de síntese de processos de separação, as técnicas de separação envolvidas e as características dos poluentes são diferentes do caso tradicional, onde o objetivo consiste na purificação do produto final. No presente trabalho o produto é a água utilizada em diversas etapas dos processos e as técnicas de separação são aquelas relacionadas ao tratamento de água e efluentes, em específico para regeneração (reciclo ou reuso), e para tratamento de efluentes no final da planta.

Este capítulo tem os seguintes itens: 3.2 - Revisão bibliográfica sobre síntese de processos de separação em geral e em específico sobre síntese de sistemas de tratamento de efluentes; 3.3 - Procedimento proposto de síntese de tratamento de efluentes líquidos; 3.4 - Resultados e discussão, 3.5 – Conclusões parciais. A revisão bibliográfica aborda de forma ampla os procedimentos de síntese de processos de separação desenvolvidos e apresentados na literatura. No item 3.3 é apresentado o procedimento de síntese proposto com a inclusão de fatores/dados considerados importantes para o problema de síntese de sistemas de tratamento de efluentes aquosos. No item 3.4 é apresentada a aplicação do procedimento em um exemplo da literatura, e no item 3.5 discussões e resultados do problema exemplo. Outros exemplos da aplicação do procedimento proposto estão apresentados no Anexo II.

3.2 Síntese de processos de sistemas de separação – Revisão Bibliográfica

A síntese de processos para tratamento de efluentes aquosos consiste na aplicação de métodos de síntese de processos de separação com a finalidade de obter como produto final água com determinadas especificações de concentração de contaminantes.

Os primeiros trabalhos de **síntese de processos de separação para tratamento de efluentes** estão voltados para o tratamento centralizado no final do processo e têm como objetivo reduzir a carga de contaminantes a ser descartada no meio ambiente (MISHRA *et al*., 1975). Procurava-se otimizar tratamentos específicos ou pequenos grupos de tratamentos com uma configuração fixa. Poucos focavam a estrutura completa do sistema de tratamento de efluentes (MISHRA *et al*., 1974, TYTECA *et al*. 1977 e TYTECA 1981). A atual necessidade de manutenção dos recursos hídricos fez com que a seleção de processos de separação "específicos" para um determinado efluente envolvesse também a aplicação de metas como: índices ambientais; custo total do tratamento final *versus* integração mássica para reúso; toxidez e possibilidade de tratamento distribuído de efluentes. Assim, todos esses fatores devem ser considerados na síntese de processos de tratamento de efluentes.

Ainda hoje a maioria dos trabalhos de síntese de processos de separação é voltada para processos específicos como a seleção de solvente para processos de separação que utilizam agente de separação de massa, processos que envolvem o uso de agente de separação de energia, síntese de processos de separação para purificação de produtos e processos de separação com reação.

Três trabalhos da literatura fazem uma revisão abrangente sobre síntese de processos. GUNDERSEN (1991) revisou o desenvolvimento na área de síntese de processos, motivado pela crescente integração de processos para redução do consumo de matéria-prima e energia, e redução de danos ambientais. GUNDERSEN (1991) classificou os métodos de síntese de processos de separação em: i) procedimento de síntese hierárquico e tecnologia *pinch*, ii) sistemas algorítmicos baseados em regras heurísticas com o uso de sistema computacional para busca de soluções, iii) procedimentos através de programação matemática, e, iv) sistemas híbridos que combinam técnicas com base no conhecimento (qualitativa) e programação matemática (quantitativa).

Uma das mais recentes revisões bibliográficas sobre métodos de síntese e projeto de processos foi realizada por LI e KRASLAWSKI (2004). Esses autores, diferentemente de GUNDERSEN (1991), classificaram os problemas/sistemas de síntese e projeto de processos em micro-escala, meso-escala e macro-escala, de acordo com os processos envolvidos e os objetivos a serem alcançados. A síntese de processos em meso-escala foi muito desenvolvida entre 1960 e 1980, e estava relacionada às operações unitárias com objetivo de buscar novos caminhos para reações químicas,

síntese de **novas tecnologias para tratamento** e purificação, redes de transferência de calor e a síntese do fluxograma global do processo. A síntese de processos em micro-escala preocupava-se com a complexidade da estrutura molecular, a fluidodinâmica e as reações químicas. O objetivo era a integração do produto com o processo a fim de obter o menor custo ou apenas melhorar o desempenho do processo (aumentar a produtividade) através de: redução do tempo de reação, aumento da pureza do produto ou redução do número de etapas do processo. Como resultado foram desenvolvidas novas operações unitárias e explorados princípios fundamentais a nível molecular. A síntese de processos em macro-escala estaria voltada para a complexidade do processo e considerações econômicas. O objetivo era a minimização de impactos ambientais, através da estrutura da cadeia de suprimentos e de projetos novos. Desta forma, foram combinados conhecimentos em diferentes disciplinas e desenvolvidas técnicas de otimização e simulação para sistemas complexos.

Os métodos de síntese e análise do projeto de processos foram classificados por LI e KRASLAWSKI (2004) também em: i) otimização, e ii) *knowledge-based systems* (com base no conhecimento). Os métodos com base no conhecimento, por sua vez, podem ser divididos em*: i*) métodos com abordagens heurísticas*, ii)* sistemas especialistas, iii) métodos direcionados pelo fenômeno e pelas propriedades termodinâmicas dos componentes e dos processos envolvidos, iv) abordagem com base no conflito, v) com base no conhecimento da solução de problemas anteriores, vi) método da força motriz, vi) projeto axiomático. Entre estes, foram usados para minimização de problemas ambientais: métodos heurísticos, projeto direcionado pelo fenômeno e com base no conflito, e métodos de otimização. São mencionados no trabalho de LI e KRASLAWSKI (2004) diversos exemplos da literatura, embora sem apresentação da aplicação dos métodos.

Recentemente, WESTEBERG (2004) em sua revisão sobre a evolução da síntese e análise de processos nos últimos quarenta anos destacou a importância da tecnologia computacional para a síntese e a análise de processos. A programação matemática evoluiu com o uso de variáveis inteiras e binárias, e métodos de solução rigorosos ou de otimização estocástica como: *simmulated annealing* e algoritmos genéticos. Mas, ainda assim, as regras heurísticas parecem continuar sendo necessárias. Na avaliação de soluções considerando o uso de índices como: custo, meta ambiental ou condições operacionais extremas, através da otimização com múltiplos objetivos, são necessários conceitos de otimização para estabelecer quais alternativas pertenceriam ao problema.

Atualmente o uso de conceitos de inteligência artificial permite configurar o fluxograma completo do processo. Existe inclusive a possibilidade de projetar não somente o processo, mas também as unidades do processo. Em relação à síntese de processos de separação, o objetivo no momento tem sido incluir a reação simultaneamente (processos de separação reativos).

De uma maneira geral, os trabalhos da literatura relacionados à métodos para resolução de problemas de síntese de processos de separação podem ser divididos em três grupos: i) regras heurísticas, método hierárquico, regras termodinâmicas, ii) programação matemática (otimização) e iii) métodos híbridos. No presente trabalho, os procedimentos de síntese de processos de separação considerados relevantes são apresentados em três tópicos: procedimentos baseados em métodos heurísticos, síntese através de programação matemática e síntese através de métodos híbridos.

3.2.1 Procedimentos baseados em Métodos heurísticos, hierárquicos e termodinâmicos

Inicialmente SIIROLA e RUDD (1971) propuseram a seleção e síntese de processos de separação com base no caminho das reações químicas, balanço material dos reagentes e produtos e o uso de ferramentas computacionais para projeto molecular de misturas e compostos que satisfariam determinadas propriedades. O procedimento de síntese consiste de 6 etapas de síntese e análise: i) reação química e análise estequiométrica, ii) balanço material e combinação das espécies químicas nos reatores, iii) alocação de espécies nos reatores e detecção de diferenças entre propriedades físicas das combinações remanescentes, iv) identificação de cortes através da avaliação de propriedades físicas, v) avaliação da viabilidade física dos cortes e vi) integração de tarefas através de programa computacional *Adaptive Inicial Design Synthesizer* (AIDES). O procedimento foi demonstrado através de um exemplo de síntese de processo para manufatura de acetato de etila. O objetivo foi a síntese de processo de reação e do processo de separação para purificação do produto utilizando o programa computacional AIDES. O programa não previa o acúmulo de contaminantes com reciclo devido às reações com conversão parcial. A síntese do processo de separação não incluía os efluentes finais do processo.

Nos procedimentos hierárquicos de SIIROLA e RUDD (1971) chamado *Adaptive Inicial Design Synthesizer* (AIDES) e de KIRKWOOD *et al.* (1988) chamado *Process Invention Procedure* (PIP) *apud* GROSSMANN e DAICHENDT (1996), a

primeira etapa consistia em determinar o caminho de reação. Depois eram feitas alocação das espécies ou a conexão entre operações e reciclo. Considerando apenas o papel das espécies (reagente, subprodutos, catalisadores) e a sua quantidade, eram então determinadas as vazões. O PIP consiste na implementação computacional do procedimento de decomposição hierárquico. O AIDES prevê as separações que seriam necessárias a partir da alocação das espécies e conclui a análise através de um sistema especialista para alocar os efluentes dos reatores com identificação dos cortes e o projeto dos equipamentos. Ao final da simulação, o fluxograma completo é analisado para verificar seu desempenho. Um segundo procedimento de síntese assistido por computador chamado BALTAZAR, de MAHALEC e MOTARD (1977a) *apud* GROSSMANN e DAICHENDT (1996), é baseado em heurísticas, programação linear e árvore de busca (*tree search*). Ambos procedimentos não incorporavam análise de custo, mas empregavam heurística como indicador do desempenho econômico (GROSSMANN e DAICHENDT, 1996). O procedimento é completo, envolvendo todas as etapas de síntese: reação, separação, integração e controle, desde a matéria prima até o produto final.

DOUGLAS *et al.* (1985) analisaram procedimentos simplificados e métodos heurísticos disponíveis para síntese de sistemas de separação de processos. Foi sugerido que o problema de seleção do processo de separação fosse acoplado à integração de processos, uma vez que vazões ótimas (de água e efluente) normalmente envolvem a comparação entre custo com matérias primas e custo com reciclo, inclusive o custo com agente de separação de massa em processos de separação.

SMITH e LINNHOFF (1988) *apud* GUNDERSEN (1991) analisaram procedimentos para síntese de sistemas de separação baseados em agentes de separação de energia (destilação, evaporação e secagem). A principal conclusão foi que os separadores não deviam ser otimizados isoladamente e que o processo global devia ser considerado.

WANG e SMITH (1994a, 1995), KUO e SMITH (1995), e posteriormente NOUREADIN E EL-HALWAGI (1999), CASTRO *et al.* (1999), GOMES (2002), DELGADO (2003), MAGALHÃES (2005) HIGA e PENHA (2006) e GOMES *et al*. (2007) realizaram a integração de processos com a possibilidade de regeneração e reúso ou reciclo de efluentes. Entretanto não consideram a síntese do sistema de regeneração,

sendo apenas determinada uma localização para os regeneradores. Um procedimento como o apresentado no Capítulo 2 para selecionar a técnica de separação a partir de sua eficiência e da característica do(s) contaminante(s) presente(s) não foi considerado.

JAKSLAND *et al*. (1995) enfocaram a seleção de processos de separação com base em propriedades termodinâmicas. Os autores desenvolveram uma metodologia para seleção de processos de separação com base na relação entre as propriedades físico-químicas dos compostos e as propriedades envolvidas nas técnicas de separação e correspondentes cortes da mistura. Como resultado são obtidas a seqüência de cortes e as condições operacionais mais favoráveis para separação da mistura. As etapas de separação redundantes são eliminadas, sendo priorizadas aquelas que se destinam à obtenção do produto final. O método abordou diversas operações de separação. Os exemplos demonstraram a separação de produtos como MTBE e separação do gás amônia. Porém não foi exemplificado o uso de processos de separação para tratamento de efluentes líquidos. A inclusão de processos de separação para tratamento de efluentes nesse procedimento baseado em propriedades termodinâmicas, permitiria a associação deste com métodos de integração de processos que utilizam procedimentos algoritmos para síntese de redes de equipamentos visando máximo reúso e regeneração e reúso de correntes de processo.

LIENQUEO *et al*. (1996) apresentam um procedimento algorítmico que combina regras heurísticas e correlações matemáticas para manipular dados de propriedades físicas, químicas e moleculares para a seleção da seqüência de operações com um número mínimo de etapas para purificação de proteínas. A seleção do processo de separação é baseada em valores quantitativos do desvio de propriedades físico-químicas individuais entre a proteína do produto e a proteína contaminante, e a eficiência da operação de separação. O procedimento foi testado em um exemplo prático e foi observado que a síntese do processo foi sensível à importantes mudanças nos parâmetros físico-químicos. Neste trabalho não existiu a preocupação em selecionar o melhor corte/tarefa de separação porque já eram conhecidos desde o início quais contaminantes deveriam ser separados. Também não foram indicadas as condições operacionais mais favoráveis para separação da mistura.

SIIROLA (1996) incluiu uma abordagem hierárquica na estratégia de síntese de processos baseada na análise de regras heurísticas. Os autores propuseram que a síntese de processos de separação através do método hierárquico fosse associada a um sistema especialista com um mecanismo ou critério para resolver diferenças de concentração em

sistemas não ideais e com características termodinâmicas críticas. A estratégia de abordagem hierárquica foi ilustrada no contexto de síntese do fluxograma global e também como um aspecto essencial no novo algoritmo para síntese de separações de misturas não ideais. A técnica foi utilizada para resolver problemas de síntese de sistemas de separação com metas ambientais utilizando um sistema especialista associado a um procedimento hierárquico.

JAKSLAND e GANI (1996) apresentam uma abordagem para síntese de processos/produtos baseada na relação entre propriedades dos componentes da mistura e variáveis de projeto e controle de processos. Foi identificado um conjunto comum de propriedades e variáveis que poderiam promover a integração entre a síntese e o controle. O procedimento utilizava: método de estimação de propriedades físico-químicas e algoritmo para síntese de processos de JAKSLAND *et al*. (1995) e algoritmo de projeto de produtos de CONSTANTINOU *et al.* (1995). O método pode ser aplicado em situações onde existe a dificuldade para separação, como azeótropos presentes e outras barreiras, usando duas alternativas: i) seleção do agente de separação de massa, ii) operação do processo em uma condição de temperatura e pressão onde a barreira para separação não existe. O primeiro caso consistiu no projeto integrado de processos e produtos através de um conjunto de propriedades que desempenham papel importante no processo de separação. Para o segundo caso, é necessário integrar o problema de controle e síntese de processos.

A metodologia é útil para reduzir o espaço de busca entre as diversas técnicas de separação consideradas e fornece um fluxograma inicial e informações necessárias para gerar uma superestrutura, embora seja estendida a etapa de controle e não tenha sido aplicada na síntese de sistemas de tratamento de efluentes.

JAKSLAND *et al.* (1997) incluem no procedimento desenvolvido em trabalhos anteriores novas técnicas de separação, como: extração supercrítica (SCE), cristalização por fusão (CF) e adsorção gasosa (AG). A seleção do método de separação foi feita com base no procedimento de JAKSLAND (1995) e no mínimo consumo de energia.

GANI *et al*. (1997) desenvolveram um programa computacional para síntese de processos de separação. A estrutura do programa computacional consistiu de quatro seções principais: geração do modelo, definição do problema, caixa de ferramentas e simulação. A definição do problema forneceu todas informações para simulação. O procedimento foi aplicado para separação da mistura aquosa de etanol/acetona e água.

GANI *et al*. (1997) utilizaram simulação para separação da mistura etanol/acetona e água.

MCCARTHY *et al*. (1998) estudam a síntese de processos de separação de produtos com múltiplos componentes através de método algorítmico baseado na representação em uma superestrutura local em árvore de estados. O algoritmo definiu correntes de alimentação, de uso imediato e uso parcial, e operações de transformação para a superestrutura local contendo as soluções iniciais. O procedimento foi aplicado em um problema de estabilização de óleo para separação da alimentação de hidrocarbonetos em duas fases. Segundo os autores, o procedimento poderia ser aplicado também na solução de problemas para seleção do tratamento de correntes de efluentes, onde a meta de concentração para descarte tenha sido previamente definida através de índices para um determinado componente ou grupo de componentes, como por exemplo, DBO (demanda bioquímica de oxigênio), DQO (demanda química de oxigênio) e sólidos suspensos totais (SST).

LIENQUEO e ASENJO (2000) consideraram dois critérios para seleção de seqüências ótimas para processos de separação (síntese de processos): o critério do coeficiente de seleção de separação (CSS) e o critério de pureza. Os resultados obtidos sugerem que a seqüência obtida pelo critério de pureza teve menos etapas que a seqüência sugerida pelo critério CSS, e que o algoritmo de pureza demanda menos tempo e recurso computacional que o algoritmo CSS, sendo o uso do critério de pureza mais recomendável para seleção de seqüências de purificação. As regras usadas para seleção dos processos de separação são específicas para biotecnologia e não podem ser estendidas para outros processos químicos que não dependam da natureza viva, como no tratamento de efluentes aquosos, a menos que fossem adotados como critério para caracterização do efluente a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), por serem tratamentos relacionados a microorganismos. Porém nem todos poluentes presentes em efluentes líquidos poderiam ser enquadrados nestes parâmetros, como por exemplo: sais inorgânicos, metais pesados, e outros onde os processos de separação envolvem propriedades e regras de separação diferentes das bioquímicas.

PARTHASARATHY *et al*. (2001a) desenvolveram um procedimento para síntese de redes de processos de separação induzidos pelo calor, como: evaporação e cristalização. Os processos de evaporação e cristalização foram representados em diagramas ternários de composição. O diagrama reduziu o espaço de busca do projeto e

permite a convergência para o projeto ótimo. O método algorítmico precisou da identificação dos limites das variáveis de projeto críticas. O problema não representou uma integração mássica ou energética da rede, mas o projeto de processos de separação para ajustar de concentrações de sais através da cristalização e da evaporação, os quais envolvem o uso de calor na etapa de separação.

No trabalho seguinte, PARTHASARATHY *et al*. (2001b) fizeram a integração mássica da rede incluindo nesta os processos de separação através da evaporação e cristalização. Esses processos, tradicionalmente usados para ajustar a concentração do produto final, foram utilizados para ajustar a composição/concentração de espécies em determinadas correntes de forma a possibilitar seu reúso. Um procedimento em duas etapas foi proposto para resolver o problema de integração mássica no processo de produção de nitrato de amônia considerando os dois processos de separação citados. A primeira etapa consistiu em selecionar o processo de separação para uma dada corrente e identificar a carga mínima a ser separada de cada sal (nitrato de amônia e nitrato de sódio) para atender às restrições de descarte. A segunda etapa consistiu em projetar o processo de separação (PARTHASARATHY *et al*., 2001a), e incluí-lo na rede através de um procedimento de integração mássica tipo fonte/sumidouro. O fluxograma final para o caso estudado utilizou os processos de separação dentro da estrutura de rede com o reúso de correntes de água.

Considerando a Integração de Processos na síntese de processos de separação, DOUGLAS (1995) *apud* KHEAWHOM e HIRAO (2002) desenvolveram um procedimento hierárquico para síntese de fluxogramas de sistemas de separação de misturas. O procedimento foi baseado na decomposição do problema de síntese de sistemas de separação através da divisão das fases em: um sistema de recuperação de vapor, um sistema de recuperação de sólido e um sistema de separação de líquido. O objetivo final do procedimento foi gerar uma lista completa de todas alternativas de separação em um único fluxograma. O procedimento embora não se restrinja a sistemas líquidos, teve a preocupação de identificar oportunidades para reduzir a poluição desde o início do processo.

EDEN *et al.* (2004) solucionaram problemas de síntese de processos de separação e seleção de solvente simultaneamente com base em propriedades dos componentes (clusters) e no índice de propriedades aumentado (IPA). A síntese do processo utilizando o conceito de propriedades representadas por *clusters* foi demonstrada para operações de mistura e divisores (separação de correntes). O modelo

foi aplicado a um estudo de caso de síntese de processo de separação de contaminantes em corrente gasosa e na escolha do solvente a ser usado na coluna de absorção. O procedimento não foi aplicado a exemplos com efluente líquido. Este trabalho introduziu o conceito de *cluster* na síntese de processos.

EL-HALWAGI *et al*. (2004) utilizaram o conceito de cluster para síntese de processos. Esta metodologia é um problema de síntese invertido, isto é, baseia-se em metas ambientais para descarte de um efluente e a meta de síntese é o cálculo da vazão de solvente e sua solubilidade (capacidade do solvente). Com isso são selecionados diversos solventes que atendem esta capacidade, com o uso de Projeto Molecular Assistido por Computador – Computer-Assisted Molecular Design (CAMD) para previsão das propriedades de cada solvente. Na última etapa foi escolhido o solvente de menor custo. O método de síntese invertido poderia ser aplicado, por analogia, para a seleção do processo de separação para regeneração e reúso, ou seja, conhecendo-se a concentração do contaminante na corrente de efluente que disponibiliza água para regeneração e a meta de concentração deste contaminante para reúso a fim de atender o menor consumo de água limpa, calcula-se a meta de eficiência de remoção, sendo escolhido o processo de separação que a atenda e tenha o menor custo.

3.2.2 Procedimentos para síntese de processos de separação através de Programação Matemática:

EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1990b) propuseram um novo procedimento considerando a síntese de redes primárias (troca de massa entre correntes ricas e pobres em contaminantes ou entre o contaminante e o solvente) e redes secundárias ou de regeneração (troca de massa entre o solvente regenerável e os agentes regenerantes do solvente). Essas duas redes interagem entre si através das correntes contendo agentes de separação de massa regeneráveis (solvente), sendo a síntese das redes simultânea. Este procedimento, para síntese simultânea das redes, foi primeiro formulado com base em programação não linear inteira mista (PNLIM), cuja solução forneceu o custo mínimo total com correntes pobres (solvente) em ambas as redes. A solução através da Programação Não Linear Inteira Mista (PNLIM) obtida através do algoritmo de *decomposição geral de Benders* (GBD), forneceu as vazões ótimas de todas correntes pobres, agentes regenerantes e a localização do ponto *pinch*. Este método foi aplicado em um estudo de caso com objetivo de remoção de fenóis do

efluente de uma planta de combustíveis sintéticos. As correntes de efluentes contendo fenol foram regeneradas através da troca de massa com agentes de separação de massa: BTX (benzeno-tolueno-xileno) e com carvão ativado. O método não foi aplicado ao sistema de tratamento final de efluentes.

EL-HALWAGI *et al*. (1996), já citados no Capítulo 2, propuseram métodos para acompanhar o contaminante ao longo do processo e determinar a localização ótima de sistemas de regeneração. Estudaram a síntese de redes de regeneradores de massa em conjunto com a de redes de integração de massa para redução na emissão de poluentes, ao invés do tratamento final de resíduos. Foi utilizada programação matemática para localizar a regeneração, sua eficiência e ainda propor o agente de separação.

GROSSMANN e DAICHENDT (1996) fizeram uma revisão sobre procedimentos sistemáticos para síntese de fluxogramas de processos e subsistemas correspondentes. Foi considerado que o sistema hierárquico divide o problema de síntese em cinco subproblemas: i) batelada versus contínuo, ii) limites da estrutura de entrada e saída de fluxogramas, iii) estrutura de reciclo e considerações para reator, iv) sistemas de separação, v) rede de trocadores de calor. Foram comparadas duas técnicas de integração lógicas, *disjunctive normal form* (DNF) e *conjuctive normal form* (CNF), utilizadas para reduzir a busca em superestruturas assistida pelo procedimento de ramificações limitadas *(branch e bound)* para obtenção de soluções ótimas em modelos de PNLIM. O resultado computacional para separação de quatro componentes comparando a formulação original e as formulações lógicas com abordagem baseada em DNF e CNF foi apresentado demonstrando o uso da otimização para síntese de fluxogramas englobando todo o processo.

Visando poder considerar: i) a existência de múltiplos contaminantes nas correntes e também outros processos de regeneração tais como: tratamento biológico, flotação, filtração e separação centrífuga; nos quais não ocorre transferência de massa entre correntes e que não podem ser tratados como operações em estágios de equilíbrio; e ii) operações que podem ser classificadas como fontes ou sumidouros, tais como reatores que usam água como reagente, aquecedores e torres de resfriamento, Huang *et al.* (1999) desenvolveram um modelo matemático (PNL) para síntese de redes que usam água com tratamento de efluentes/regeneradores dentro da planta ou no final do planta. Assim foram considerados dois tipos de unidades de operação: as que utilizam água (reatores, separadores e utilidades) e as que regeneram água.

KOVÁCS *et al.* (2000) apresentaram método para geração de modelos de programação matemática linear válido para problemas de síntese de processos de separação, tendo como função objetivo o custo linear. O método baseou-se na geração de uma superestrutura rigorosa. O método foi aplicado em quatro estudos de caso da literatura e para todos os exemplos o custo da solução obtida foi igual ou até 30% menor. Porém o procedimento não pode ser aplicado a todos tipos de problemas de síntese, estando limitado aqueles com funções de custo lineares.

GABRIEL e EL-HALWAGI (2005) desenvolveram um procedimento sistemático para síntese simultânea de redes com reúso de matéria-prima, minimização do uso de água e intercepções (regeneração). Uma representação estrutural (superestrutura) das soluções alternativas foi inicialmente apresentada utilizando a estrutura fonte-intercepção(regeneração)-sumidouro. Devido às não convexidades (não linearidades) do modelo matemático, foram feitas diversas simplificações para facilitar a reformulação do problema em programação linear. Conceitos de fontes de subcorrentes e decomposição de interceptores foram utilizados para facilitar a reformulação do problema. Estimativas para eficiência de intercepção (regeneração) e custo foram realizadas em uma etapa de pré-síntese para não comprometer a precisão dos modelos. Foram considerados dois processos de intercepção: evaporação e cristalização. A reformulação do problema permitiu sua resolução através da programação linear e considerando todo processo. Foi apresentado um estudo de caso para ilustrar o procedimento proposto.

3.2.3 Procedimentos de síntese de processos de separação através de sistemas híbridos

A partir 1999 observou-se a necessidade de considerar a minimização de impactos ambientais na síntese de processos. YANG e SHI (2000) avaliaram metodologias e ferramentas de integração de processos como abordagem hierárquica, tecnologia *pinch*, otimização numérica e com base no conhecimento (*Knowledge-based ou sistemas especialistas*). Os autores fizeram uma revisão do desenvolvimento nesta área e propuseram um procedimento de síntese de processos visando reduzir impactos ambientais. O procedimento de síntese de processos integrado com a minimização do impacto ambiental considerou a análise do ciclo de vida em cada estágio do produto/processo de acordo com prioridades no gerenciamento de resíduos, seleção do caminho de reação de acordo com objetivos ambientais implícitos ou explícitos,

desenvolvimento e seleção de indicadores de desempenho ambientais para espécies químicas e adoção de índices de processo. Foi considerada adequada para o futuro a combinação dessas abordagens para solução de problemas de síntese, incorporando síntese do caminho da reação, simulação de processos com indicadores de avaliação do impacto ambiental e otimização com múltiplos objetivos.

GROSS e ROOSEN (1998) desenvolveram um procedimento para síntese da seqüência de cortes de separação utilizando algoritmos evolutivos e simulação/otimização no ASPEN PLUS. O procedimento foi apresentado em dois exemplos, sendo um deles para separação de cinco componentes. Porém os autores sugerem como trabalho futuro o uso de regras heurísticas baseadas em propriedades termodinâmicas para excluir opções inviáveis antes da simulação. Além disso, não são selecionados processos de separação, apenas a seqüência de cortes para separação dos componentes de uma mistura.

Alguns trabalhos de síntese de processos de separação e de solventes baseiam-se no procedimento heurístico termodinâmico de JAKSLAND *et al.* (1995). HOSTRUP *et al.* (1999) resolvem o problema de síntese através de programação matemática a partir de superestruturas que representavam todos os processos de separação viáveis previamente selecionados pelo algoritmo de JAKSLAND *et al*. (1995). Embora o procedimento de JAKSLAND *et al.* (1995) indique os tratamentos mais adequados com base nas propriedades termodinâmicas dos componentes puros e da mistura comparada com as propriedades dos processos de separação, não são considerados fatores ambientais e de viabilidade técnica e econômica, como a vazão do efluente ou o custo do tratamento.

Assim, HOSTRUP *et al.* (1999) desenvolveram um método híbrido para síntese de sistemas de separação considerando a eficiência do processo de separação, custo do consumo de energia e de reagentes envolvidos, considerando restrições ambientais e de processo. O objetivo foi a substituição de solventes tóxicos utilizados para separação de misturas azeotrópicas. Os fluxogramas correspondentes a diferentes técnicas de separação foram representados em uma superestrutura, a qual foi simplificada por análise termodinâmica (JAKSLAND *et al*, 1995). Não foi considerado o processo global na seleção dos processos de separação, assim, embora tenham sido atendidas as restrições ambientais, o impacto ambiental não foi reduzido. Ainda assim, foi demonstrada a aplicação da análise termodinâmica na solução de problemas de síntese de processos de separação que utilizam agente de separação de massa (solvente).

Similarmente, HOSTRUP *et al.* (2001) associaram duas técnicas de síntese de processos: geração de fluxograma inicial com base em conceitos termodinâmicos e a otimização deste através de programação matemática não linear inteira mista (PNLIM). As etapas de seleção do fluxograma ótimo e validação/análise requereram o uso de simulação. A metodologia compreendeu três etapas: i) formulação do problema com dados termodinâmicos, ii) otimização do fluxograma, iii) validação e análise. O método foi aplicado em três estudos de caso. Em um dos exemplos foi ilustrado o processo de fabricação de t-butil-metacrilato compreendendo as operações de reação e separação. A ferramenta de síntese *Integrated Computer Aided System* (ICAS) foi aplicada.

Visando considerar fatores ambientais na síntese, KHEAWHOM e HIRAO (2004b) associaram o método algorítmico de JAKSLAND *et al*. (1995) com regras hierárquicas para síntese do sistema de processos de separação e, para selecionar o solvente em um sistema de recuperação de fenol, utilizaram otimização com múltiplos critérios (OMC). Dentre os critérios para seleção do solvente, além da seletividade, força do solvente e perda do solvente, utilizaram também: o coeficiente de distribuição do soluto, o coeficiente de partição água-octanol, e características ambientais como a toxidez do efluente e odor. Os aspectos econômicos foram representados no gráfico OMC pelo custo anual total. A metodologia proposta é um método híbrido. A abordagem heurística aplicou regras com base na experiência e conhecimentos termodinâmicos para seleção das operações de separação e para reduzir a complexidade e o tamanho do espaço de busca da síntese. A abordagem algorítmica (modelagem matemática) foi então usada para formular e resolver o problema restante. Os impactos ambientais foram avaliados através do ciclo de vida do produto. O método foi ilustrado em um estudo de caso do processo de recuperação de fenol do efluente. O método foi desenvolvido para selecionar um solvente para substituir o solvente tóxico utilizado no sistema de recuperação de fenol e não foi aplicado para síntese de um sistema de tratamento de efluentes.

3.2.4 Resumo da análise da bibliografia

Vários autores apresentaram procedimentos para a síntese de processos de separação, porém não aplicaram ou não eram aplicáveis à síntese de sistemas de tratamento de efluentes. Via de regra, os métodos apresentados na literatura não consideram as técnicas de separação utilizadas para o tratamento de efluentes.

Os procedimentos para síntese de processos de separação são na sua maioria voltados para purificação e separação de produtos, processos de separação por destilação, e para seleção de solventes menos prejudiciais ao meio ambiente. Alguns trabalhos de síntese de processos de separação focam a seleção do solvente para processos nos quais estes são utilizados, já que o solvente afeta indiretamente o tratamento dos efluentes líquidos.

O Quadro 3.1 apresenta um resumo da bibliografia analisada. A partir do seu estudo observa-se que o procedimento algorítmico de JAKSLAND *et al*. (1995) ainda não foi aplicado para síntese de processos de tratamento de efluentes líquidos. O procedimento poderia ser então utilizado para selecionar processos de separação para remover contaminantes de uma corrente de efluentes líquidos, com objetivo de posterior reúso da água. Em conjunto com o procedimento de JAKSLAND *et al*. (1995), o custo anual total do sistema de tratamento de efluentes pode ser usado como critério para seleção e síntese. Além disso, no caso de síntese de tratamento de efluentes aquosos ou de processos de separação para regeneração de correntes aquosas, é necessário considerar também a eficiência do processo de separação como critério para seleção do tratamento.

Embora atualmente exista uma forte tendência de focar o problema de integração mássica relacionado à metas ambientais utilizando as propriedades de correntes agrupadas em clusters e redirecionar a meta de projeto para variáveis constitutivas (EL-HALWAGI *et al*., 2004) ou então a síntese do fluxograma para o mínimo custo anual total, o presente trabalho busca a síntese de processos através do método algorítmico-heurístico Diagrama de Fontes de Água. O procedimento de síntese está invertido, ou seja, a seleção de regeneradores procura atender a meta de eficiência para reúso do efluente (EL-HALWAGI *et al.*, 2004). A seqüência de corte e a lista de seleção de regeneradores viáveis baseiam-se nas propriedades termodinâmicas relevantes entre os componentes do efluente e das técnicas de tratamento, (JAKSLAND *et al*., 1995).

Cabe ressaltar que os trabalhos para minimização de efluentes e síntese de redes de água até então encontrados na literatura, não incluem uma metodologia para escolha da tecnologia de tratamento de efluentes. As tecnologias para tratamento são informadas a priori e apenas a seqüência destas é estabelecida com os métodos propostos. Os procedimentos existentes para seleção de processos de separação não foram aplicados até o presente momento para síntese do sistema de tratamento de efluentes.

Quadro 3.1 – Métodos de Síntese de Processos de Separação

Autores	Ano de Publicação	método utilizado	exemplos
Siirola e Rudd	1971	Procedimento hierárquico - AIDES	manufatura acetato de etila
Mishra et al	1975	otimização de unidades específicas ou pequenos grupos de equipamentos, projeto assistido por computador	exemplo não encontrado
Tyteca et al	1977	modelagem matemática e otimização econômica	exemplo não encontrado
Tyteca et al	1981	modelo de programação não linear	exemplo não encontrado
Nishida et al.	1981	revisão bibliográfica sobre métodos de síntese de processos	não apresenta exemplo
Douglas et al.	1985	método hierárquico	exemplo não encontrado
Kirkwood et al.	1988	PIP (Process Invention Procedure)	exemplo não encontrado
Groos e Roosen	1988	otimização com algoritmos evolutivos e simulação no Aspen	seqüência de separação de 5 componentes
Douglas	1995	procedimento hierárquico: utiliza regras e short cut design	superestrutura incluindo todos subsistemas de separação e operações usuais na indústria petroquimica
Jaksland et al	1995	procedimento para seleção processo separação com base em propriedades termodinâmicas	separação de MTBE, separação gás amônia
Jaksland e Gani	1996	Combinação do método heuristico termodinâmico de Jaksland et al. (1995a) com o algoritmo para seleção de solvente de Constantinou et al (1995)	separação de acetato de metila e metanol com seleção de solvente para destilação extrativa ou para extração liquido-liquido.
Lienqueo et al	1996	procedimento algoritmico combinando regras heurísticas e correlações matemáticas para dados de propriedades físicas, químicas e moleculares para seleção da seqüência de operações	separação de proteínas
Siirola	1996	método hierárquico e sistema especialista	exemplo teórico genérico, sem dados para cálculo
El-Halwagi et al	1996	procedimento algoritmico utilizando diagramas *path* e *pinch*	Regeneração do efluente contendo cloroetanol no processo de fabricação de cloreto de etila.
Gani et al.	1997	desenvolvimento de programa computacional	separação de mistura aquosa de etanol/acetona e água
Jaksland et al	1997	incluiu no procedimento anterior de Jaksland et al. (1995) novas técnicas de separação: extração supercritica, cristalização por fusão e adsorção gasosa	ácido acrílico e também o fenol separados por cristalização fusão.
McCarthy et al	1998	síntese de processos de separação com múltiplos componentes através de método algorítmico	separação de hidrocarbonetos
Steffens et al	1999/2000	Heurístico, procedimento de síntese baseado em propriedades físicas	separação de produto final e problema com 12 processos e 20 componentes

Quadro 3.1 – Métodos de Síntese de Processos de Separação (continuação)

Autores	Ano de Publicação	método utilizado	exemplos
Wilson e Manousiouthakis	1998	procedimento algoritmico combinatorial para determinar custo do agente de separação de massa	i) separação amônia e acetonitrila e ii) compara o custo de exemplo com três (acrilonitrila) e com um contaminante
Linqueo e Assenjo	2000	Heurístico com inclusão de dois critérios para seleção de processos de separação: coeficiente de seleção de separação e critério de pureza. Regras específicas para biotecnologia	3 exemplos de recuperação e purificação de proteínas
Parthasarathy et al	2001a	procedimento para síntese processo separação induzidos pelo calor: evaporação e cristalização através programa computacional e diagramas ternários	síntese de processos de separação induzidos pelo calor
Parthasarathy et al	2001b	procedimento em duas etapas: i) selecionar processo de separação para a corrente e ii)síntese do processo de separação com integração mássica s	síntese do processo de separação com reuso de água na manufatura de nitrato de amônia
Li et al	2002	algoritmo para seleção de solventes e software PARIS II - programa para substituição de solventes industriais assistido	substituição de solventes para separar misturas como: hidrocarbonetos, cetonas, álcools, aromáticos misturas orgânicas e aquosas
El-Halwagi e Manousiouthakis	1990	Programação não linear inteira mista (PNLIM) obtida através do algoritmo de decomposição geral de Benders (GBD)	recuperação de zinco, recuperação de fenol de efluentes, recuperação de cobre
Grossmann e Daichent	1996	superestruturas para PNLIM	Floudas e Paules (1988), integração de calor em colunas de destilação
Huang et al.	1999	PNL, regeneração e reuso, reciclo de efluentes finais.	3 exemplos e um estudo de caso (refinaria)
Hostrup et al	1999	método híbrido	substituição de tolueno como solvente para remoção de fenol e seleção ASM para destilação extrativa
Kovács et al	2000	superestruturas para geração de modelos de programação matemática para síntese de redes de separação com custo linear	4 exemplos de Quesada e Grossmann (1995)
Marcoulaki e Kokossis	2000	otimização estocástica (simulated annealing) e propriedades do solvente.	processo de absorção gasosa:seleção de solvente para separar acetona da fase gasosa para a fase líquida
Kocis e Grossmann	2001	proposta estratégia para decomposição/modelagem para PNLIM	síntese processo de tolueno HDA
Hostrup et al	2001	geração de fluxograma inicial com base em conceitos termodinâmicos e a otimização deste através programação matemática não linear inteira mista (PNLIM).	fabricação de t-butil-metacrilato compreendendo as operações de reação e separação.
Kheawhom e Hirao	2002	otimização com múltiplos critérios	síntese ciclo fechado para recuperação de tolueno e síntese processo produção propileno glicol

Quadro 3.1 – Métodos de Síntese de Processos de Separação (continuação)

Autores	Ano de Publicação	método utilizado	exemplos
Kheawhom e Hirao	2004a	algoritmo otimização com múltiplos critérios para sínese processos com incertezas	síntese ciclo fechado para recuperação de tolueno
Kheawhom e Hirao	2004b	otimização com mútiplos critérios inteiro misto para síntese processo de separação, método híbrido: heurístico e algoritmo	síntese processo recuperação de fenol
Gundersen	1991	revisão sobre métodos para síntese de processos de separação	não apresenta exemplo
Yang e Shi	2000	revisão sobre métodos e ferramentas para integração e processos com abordagem hirárquica, tecnologia pinch, otimização e sistemas especialistas	não cita exemplos.
Li e Kraslawski	2004	revisão bibliográfica sobre métodos de síntese	citam diversos exemplos da literatura
Westeberg	2004	revisão bibliográfica sobre métodos de síntese	não cita exemplos.
Eden et al	2004	método algoritmico através índice de propriedade aumentado	separação de contaminantes em corrente gasosa
El-Halwagi et al	2004	método algoritmico através índice de propriedade aumentado e simulação invertida	seleção de solvente
Gabriel e El-Halwagi	2005	otimização	regeneração e reúso

3.3 Procedimento para a Síntese de Sistemas de Regeneração de Efluentes Líquidos

3.3.1 Algoritmo Proposto

O presente item apresenta o procedimento aqui proposto para síntese de processos para o tratamento de efluentes líquidos. A aplicação do método pretende ser válida para duas situações: i) síntese do tratamento de efluentes dentro da planta (regeneração) e ii) síntese do tratamento centralizado.

A síntese do sistema de regeneração de efluentes dentro da planta baseia-se na eficiência estimada no fluxograma gerado através do DFA para a opção de regeneração e reúso ou para a de regeneração e reciclo, conforme apresentado no procedimento 2.4.2.2 do capítulo 2 com a síntese baseada na concentração de entrada mínima. A síntese do sistema de tratamento consiste basicamente na seleção e seqüenciamento das técnicas de tratamento, ou seja, dos regeneradores. A seleção de operações de separação a partir de métodos baseados em propriedades termodinâmicas e o sequenciamento através de regras heurísticas ou pelo método hierárquico dependem de dados obtidos na análise e caracterização das correntes de efluentes.

A síntese do sistema de tratamento final e centralizado de efluentes baseia-se na eficiência estimada no fluxograma gerado através do DFA considerando água regenerada como uma fonte externa de água, conforme procedimento descrito no item 2.4.2.2 do capítulo 2.

O procedimento proposto permite identificar dentre os tratamentos viáveis para cada contaminante, aquele que atende as metas de eficiência especificadas para regeneração e reúso e para descarte do efluente final no fluxograma gerado. A seleção do tratamento considerou inclusive a interferência de contaminantes na eficiência de remoção e a possibilidade de remoção simultânea de contaminantes. A interferência inviabiliza o uso ou impõe restrições ao uso de determinada técnica de separação, enquanto a remoção simultânea de mais de um contaminante influencia na síntese do sistema de tratamento do contaminante.

A Tabela 3.1 apresenta resumidamente uma proposta dos passos a serem seguidos para a síntese do processo de separação.

Tabela 3.1 – Etapas para síntese do processo de separação

Passo	Ação
1	Analisar e caracterizar a corrente de efluentes. (JAKSLAND *et al*., 1994).
2	Determinar as propriedades termodinâmicas (p) relevantes para cada contaminante presente no efluente conforme indicadas na Tabela 3.2, inclusive se contaminantes estiverem agrupados como DQO, DBO e SST. (JAKSLAND *et al*., 1994).
3	Calcular a razão entre propriedades (p) para os pares contaminante/água (r). (JAKSLAND *et al*., 1994).
4	Identificar as técnicas de separação viáveis para pares de contaminantes com razão entre propriedades (r) >1,5 através do Quadro 3.2. (JAKSLAND *et al*., 1994).
5	Identificar a eficiência de remoção para cada contaminante no Quadro 3.3 e o preço das técnicas de separação viáveis.
6	Estabelecer a seqüência de corte utilizando o Método hierárquico (DOUGLAS, 1988) e regras heurísticas. Verificar a ocorrência de interferência e restrições para a técnica selecionada conforme indicado no Quadro 3.4.
7	Identificar a técnica de separação para o primeiro corte e os demais de forma a atender a meta de eficiência com o menor custo.
8	Sintetizar o fluxograma base para o sistema de tratamento de efluentes líquidos para regeneração e reúso.
9	Gerar fluxogramas vizinhos ao fluxograma base através regras heurísticas das: 1 - inverter seqüência de dois tratamentos adjacentes e, 2 - substituir tratamento para um determinando corte. Seguir a estratégia evolutiva que consiste em adotar o fluxograma vizinho de menor custo anual total.
10	Recalcular a concentração dos contaminantes utilizando a eficiência das técnicas de separação selecionadas. Verificar concordância com as concentrações máximas de entrada e saída e, quando a corrente é de efluente final, a concentração para descarte conforme limite ambiental.

No passo 1 é realizada a análise e caracterização da corrente de efluente a ser regenerada. São estimadas as propriedades termodinâmicas (químicas, físicas e estruturais), conforme indicadas no algoritmo de JAKSLAND *et al.* (1994) e apresentadas na Tabela 3.2, e observados outros parâmetros, tais como (ECKENFELDER, 1989):

1. Nitrogênio e fosfatos;
2. Presença de toxidades: metais pesados, biocidas, sulfatos, sulfitos, fenóis, pH, cianetos e orgânicos tóxicos;
3. Óleos e graxas deverão indicar o estado em que se apresentam, dissolvido, emulsionado ou separado, já que esta característica influencia na escolha do tratamento;
4. Sólidos suspensos;
5. Compostos orgânicos voláteis (H_2S, CO_2, amônia);
6. Substâncias orgânicas recalcitrantes;
7. Compostos orgânicos solúveis;
8. Traços de orgânicos que causam odor e sabor, como fenóis;
9. Cor e turbidez.

A regeneração e reúso de correntes dentro do processo é indicada quando estas contêm metais pesados, pesticidas, materiais não biodegradáveis e outras substâncias que poderiam inibir o tratamento biológico e não seriam eliminadas no tratamento primário de efluentes. Caso a vazão do efluente seja alta, sugere-se a remoção dos contaminantes antes do reúso ou do tratamento biológico do efluente (ECKENFELDER, 1989).

Dependendo dos contaminantes presentes são necessários pré-tratamentos específicos com o uso de membranas e, para isto, é necessário análise de sólidos totais.

No passo 2, propriedades termodinâmicas dos contaminantes devem ser obtidas e para isto pode-se utilizar um banco de dados, por exemplo o DIPPR (1983). No passo 3 é calculada a razão entre as propriedades termodinâmicas de cada contaminante em relação à água. Caso a razão entre propriedades não possa ser estimada em relação a água no passo 3, seguir para a etapa 5.

No passo 4 as propriedades cuja razão entre a propriedade contaminante/água sejam maiores que 1,5 são utilizadas para identificar as técnicas de tratamento ou regeneração que se baseiam nestas. A relação entre as técnicas de separação e as propriedades pode ser verificada no Quadro 3.2, o qual foi parcialmente extraído de JAKSLAND *et al*. (1994) e atualizado com a inclusão de técnicas de tratamentos de efluentes, como: tratamento biológico, osmose inversa, oxidação química e precipitação química. A Tabela 3.2 identifica as propriedades do Quadro 3.2.

O custo de uma separação é proporcional à vazão de efluente tratada, mas é inversamente proporcional à diferença entre as propriedades dos contaminantes, sendo consideradas para análise posterior as técnicas com razão entre propriedades maior que 1,5.

No passo 5, a eficiência das técnicas de tratamento viáveis são obtidas no Quadro 3.3 de METCALF e EDDY (1991), atualizada com dados dos trabalhos de DOERR *et al*. (1998), HESPANHOL e MIERZWA (2005) e HASSAN *et al.* (1998). As técnicas de separação devem atender a eficiência especificada na síntese do fluxograma com o DFA. Nesta etapa também são visualizadas duas características: i) as interferências de contaminantes em alguns tratamentos (Quadro 3.4) e ii) a remoção simultânea de mais de um contaminante. Podem ser necessárias mais de uma técnica de separação para atender a eficiência especificada. Quando técnicas de tratamento apresentarem eficiências próximas, escolher aquela de menor custo anual total ou menor custo operacional total.

Tabela 3.2 – Propriedades

n.º Propriedade	Propriedade	Classificação
P1	diâmetro cinético	estrutural
P2	volume van der Walls	estrutural
P3	Diâmetro molecular	estrutural
P4	peso molecular	estrutural
P5	raio de giração	estrutural
P6	volume molar	químico
P7	polarização*	químico
P8	momento dipolo*	químico
P9	temperatura crítica	físico
P10	pressão crítica	físico
P11	Ponto fusão	físico
P12	calor de fusão a Tm	químico
P13	Pressão ponto triplo	físico
P14	Temperatura ponto triplo	Físico
P15	ponto ebulição	Físico
P16	pressão vapor	Físico
P17	calor de vaporização	Físico
P18	calor de reação**	químico
P19	energia livre Gibbs**	químico
P20	calor de formação**	químico
P21	Carga iônica	físico
P22	parâmetro solubilidade*	físico
P23	indice refração*	físico
P24	tensão superficial*	transporte
P26	Constante dielétrica*	estrutural
P31	densidade*	químico
P34	potencial de oxidação	químico
P35	solubilidade Kps	químico
P36	DBO:DQO=5:1	químico
P37	peso molecular Dalton	estrutural

*propriedades do componente puro para seleção do agente de separação de massa
**propriedades do componente puro na análise da mistura para estimar reatividade.

DOERR *et al*. (1998) classifica as técnicas de tratamento de efluentes em: i) regeneração, ii) tratamento final do efluente da planta para descarte e iii) tratamento final do efluente da planta para reciclo externo, conforme Quadro 1.2 apresentado na introdução. Esta classificação se baseia no volume de efluente a ser tratado e tempo necessário para remoção do contaminante pelo tratamento. Assim, tratamento biológico, flotação e sedimentação não seriam aplicáveis para a regeneração de efluentes dentro da planta, mas poderiam ser utilizados no tratamento de efluentes no final da planta para fins de descarte em cursos d´água. Recentemente alguns trabalhos utilizam tratamento biológico e arraste com vapor (*stripping)* para regeneração de efluentes, por exemplo, GUNARATNAM *et al*. (2005).

Quadro 3.2 – Identificação das propriedades envolvidas nos processos de separação

Processos	Propriedades																				
	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8	p9	P10	p11	p15	p16	p21	p22	p24	p26	p31	p34	p35	p36	p37
precipitação química																				X		
Cristalização											X											
adsorção peneira molecular/ adsorção carvão ativado	X	X					X	X														
troca iônica														X								
floculação *(bubble fractionation*)																		X				
flotação *(foam fractionation)*																X						
sedimentação física																		X				
osmose inversa			X	X																		X
Eletrodiálise														X								
Filtração																						
Microfiltração			X	X																		X
Ultrafiltração			X	X																		X
Pervaporação						X		X							X							
Stripping							X	X							X							
extração líquido-líquido							X	X							X							
extração supercrítica							X	X	X	X					X	X						
tratamento biológico																					X	
oxidação química																			X			
destilação extrativa												X	X									

O Quadro 3.3, extraído de METCALF e EDDY (1991) e anteriormente apresentada no Capítulo 2 em uma versão mais simples (Quadro 2.4), apresenta a eficiência das principais técnicas para tratamento de efluentes líquidos.

No passo 6, a seqüência de corte é estabelecida em correntes contendo múltiplos contaminantes, quando são necessários mais de um regenerador. A seqüência de corte através do método hierárquico compreende a classificação da separação com base nas fases existentes, homogênea ou heterogênea, com a separação heterogênea sendo realizada primeiro. Em geral, para a síntese da estrutura do sistema de separação são seguidas as etapas (DOUGLAS, 1988): na separação de fases heterogêneas de uma mistura vapor/líquido/sólido, primeiro é separado o vapor, depois os sólidos são removidos por filtração ou centrifugação e as fases líquidas heterogêneas por decantação. A separação de fases líquidas homogêneas pode ser obtida com a criação ou adição de uma nova fase, sendo as fases gasosas separadas por absorção, adsorção, membranas e as líquidas através da extração líquido-líquido, adsorção, cristalização ou membranas.

Quadro 3.3 – Eficiência das principais técnicas de separação utilizadas para tratamento de efluentes líquidos

Contaminantes	gradeamento, filtração (tratamento 1.º)	lodos ativados	nitrificação	denitrificação	Filtro Biológico	Disco rotativo biológico contato (RBC)	coagulação-floc-sedimentação	filtração após lodos ativados	Adsorção peneira molecular (carvão)	*Stripping amônia*	troca iônica	osmose inversa	cloração (oxidação química)	ozônio (oxidação química)	cristalização	eletrodiálise	evaporação	Flotação	microfiltração e ultrafiltração	precipitação química	extração com solvente
DBO	X	+	+	0	+	+	+	X	+		c	a		X							
DQO	X	+	+	0	+		+	X	X	0	c	+		+					b		
Sólidos Suspensos Totais	+	+	+	0	+	+	+	+	+		+	+						+	a	e	
NH_3-N	0	+	+	X		+	0	X	X	+	+	+									
NO_3-N				+				X	0			a									
H_2S														b							
Fósforo	0	X	+	+			+	+	+			e									
Alcalinidade		X					X	+				a									
óleos e graxas	+	+	+				X		X			+						+	e		
Sólidos Totais Dissolvidos											a	a			a		a			e	
Cianeto										a	a			+		d					
Cádmio	X	+	+		0	X	+	X	0		a					d					
Cromo	X	+	+		0	+	+	X	X		a					d					
Ferro	X	+	+		X	+	+	+	+		a	+									
Chumbo	X	+	+		X	+	+	0	X		a					d					
Manganês	0	X	X		0		X	+	X		a	e									
Zinco	X	X	+		+	+	+		+		a	a		x		d					
Cor	0	X	X		0		+	X	+			a		+							
Fenol														e							X
Tensoativos (orgânicos recalcitrantes)	X	+	+		+		X		+			+		b							
Turbidez	X	+	+	0	X		+	+	+			o/a		+					e		
COT	X	+	+	0	X		+	X	+	0	c	e		+					+		
Cloretos											a										

Fonte: METCALF e EDDY (1991), tabela parcial

Símbolos (remoção concentração de entrada): 0 = 25%, X=50%, + = ≥50%, BRANCOS = sem dados ou resultados inconclusivos.

Fonte: DOEER *et al.* (1998): a = > 90%, b = > 75%, c = 20 – 80 %, HESPANHOL e MIERZWA (2005): d = 20- 45% e = 95%, HASSAN *et al*. (1998): osmose inversa e ultrafiltração.

Regras heurísticas para a seqüência e síntese de processos de separação podem ser adaptadas para síntese de processos para tratamento de efluentes de fases líquidas homogêneas, na forma:

Regra 1: Remover logo os componentes mais corrosivos ou perigosos .

Regra 2: Se houver compostos recalcitrantes ou metais pesados, removê-los logo.

Regra 3: Se os componentes estiverem em quantidades equivalentes, então efetuar, por último, a separação mais difícil (ou a mais fácil primeiro).

Regra 4: Se a dificuldade entre os cortes, representada pela razão entre propriedades "r", não diferir muito, remover primeiro o componente em maior quantidade.

Regra 5: Evitar separações que exigem solvente (agente de separação de massa externo), removendo-o logo que possível no caso da necessidade do seu uso.

Regra 6: Evitar extrapolações de temperatura e de pressão, dando preferência à condições elevadas, se tais extrapolações forem necessárias.

Regra 7: Interferentes nos processos de separação devem ser verificados na Tabela 3.6. Os interferentes devem ser removidos primeiro com pré-tratamento.

Regra 8: Verificar concentração máxima de entrada nos tratamentos e a interferência de contaminantes na técnica de tratamento selecionada, se necessário, realizar pré-tratamento.

No passo 7 é identificada a técnica de separação para cada contaminante dentre as técnicas de separação viáveis. A técnica de separação deve atender a eficiência de remoção especificada como meta no fluxograma obtido através do DFA para regeneração e reúso. Se as técnicas de separação apresentarem eficiências próximas para o contaminante em questão, escolher aquela que utilize o equipamento de menor custo.

No passo 8 é realizada a síntese do fluxograma com as técnicas de separação selecionadas nas etapas anteriores, segundo critérios de meta de eficiência e custo da técnica de tratamento.

No passo 9 são analisados os fluxogramas vizinhos, gerados por inspeção através da troca de uma determinada técnica de tratamento ou a inversão da seqüência de duas técnicas em uma mesma corrente. O critério do fluxograma com menor custo anual total é utilizado para solução do fluxograma final. Nesta análise de custo inclui-se o custo da fonte externa de água consumida e tratada para uso no processo.

No passo 10 são calculadas as concentrações dos contaminantes utilizando a eficiência das técnicas selecionadas para os tratamentos selecionados. As concentrações de contaminantes no efluente final são comparadas com os limites de emissão ambiental vigentes e metas de eficiência são estabelecidas para síntese do sistema de tratamento final de efluentes. Esta etapa de síntese será analisada no capítulo 4, de forma centralizada e distribuída.

O Quadro 3.4 apresenta os interferentes, restrições para aplicação de técnicas de tratamento de efluentes líquidos, a eficiência e o preço das técnicas de tratamento.

O procedimento aqui proposto é aplicado aos exemplos da literatura de YANG *et al.* (2000) a partir dos resultados obtidos para os mesmos no item 2.5 do capítulo 2 através do algoritmo 2.4.2.2.

Quadro 3.4 - Interferentes e restrições para aplicação de técnicas de separação para tratamento de efluentes líquidos

contaminante	regeneração	Propriedade/parâmetro	interferentes	Eficiência[1,3,4]	custo
Nitrogênio amoniacal	tratamento biológico[1]	DBO, DQO, N, P	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 (>5000 mg/L DBO)
	nitrificação desnitrificação	oxigênio dissolvido	compostos orgânicos[2], nutrientes (N)	N/D	\$0,0106 a \$0,1321/ m^3 (<1000mg/L DBO) \$0,2642 /m^3 (>5000 mg/L)
	adsorção1	tipo e tamanho de partícula meio,	sólidos suspensos, óleo, graxa (pré remoção com filtração), pH	90%	\$0,0185 a \$0,2642 /m^3
	stripping com amônia	P7,P8, P22	temperatura (solubilidade amônia aumenta a baixas temp.), necessidade de ar, SS	N/D	N/D
	troca iônica1	conc íon 1:100ppm	pretratamento para remover óleos e graxas, pH	20-80%	\$ 0,0660 a \$0,2642 /m^3 efluente tratado
	oxidação química1	P34	pH, ferro e alcalinidade	>80%	\$0,0528 a \$2,6417 /m^3 efluente tratado
H_2S, NH_3, mercaptanas	tratamento biologico	DBO, DQO, N, P	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	90%	\$0,0106 a \$0,1321/ m3 (<1000mg/L DBO) \$0,2642/m^3 (>5000 mg/L)
	extração com solvente	P7,P8,P22	vazão limite 50 gal/min, sólidos suspenso (filtração)		\$0,2642 a \$2,6417/m^3 efluente tratado
	oxidação química	P34	pH, ferro e alcalinidade	>80%	\$0,0528 a 2,6417/m^3 efluente tratado
	stripping	P7,P8,P22	sólidos suspensos (filtração pré), vazão efluente e gás, T efluente e gás	>95%	\$0,0106 a \$0,0660 / m^3 efluente tratado
DBO	tratamento biologico[1]	DBO, DQO, N, P	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 (>5000 mg/L)
	adsorção	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	sólidos suspensos, óleo, graxa (pré remoção com filtração)	30 a 60%	N/D
	osmose inversa	P4,P8	sólidos suspensos, pré-filtração, pH, inibidor corrosão	90%	\$0,0079 a \$0,5283 /m^3 efluente tratado
	troca iônica	COT, DQO, P22	usado somente para polimento até 2500 mg/L. Requer pré tratamento para remover sólidos suspensos ou óleos e graxas.	20 - 80%	\$0,066 a mais de \$0,2642 /m^3 efluente tratado
	oxidação química (ozonio)[1]	P34	pH, ferro e alcalinidade	> 80%	\$0,0528 a \$2,6417/m^3 efluente tratado

Quadro 3.4 - Interferentes e restrições para aplicação de técnicas de separação para tratamento de efluentes líquidos (continuação)

DQO	tratamento biológico	DBO:DQO, N, P	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	90%	$ 0,0106 a $ 0,1321/ m3 efluente tratado (<1000mg/L), $0,2642/m^3 (>5000 mg/L)
	adsorção	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	sólidos suspensos, óleo, graxa (pré remoção com filtração)	30 a 60%	$0,0185 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	osmose inversa	P4	sólidos suspensos,(pré remoção com filtração)	90%	$0,0079 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
	troca iônica	concentração íon 1:100ppm	usado somente para polimento até 2500 mg/L. Requer pré tratamento para remover sólidos suspensos ou óleos e graxas.	20-80%	$0,0660 a $0,2642/m^3 efluente tratado
CIANETO	*stripping*	P7,P8, P22	temperatura (solubilidade amônia aumenta a baixas temp.), necessidade de ar	95%	$ 0,0106 a $ 0,0106 /m^3 efluente tratado
	oxidação química[1]	Potencial de oxidação	pH, ferro e alcalinidade	>80%	$0,0528 a 2,6417/m^3 efluente tratado
Hcs leves	*stripping*	P7,P8,P22	sólidos suspensos (filtração pré), vazão efluente e gás, T efluente e gás	95%	$0,0106 a $0,0660 / m3 efluente tratado
ORGÂNICOS (FENOL E HCS)	oxidação química[1]	Potêncial de oxidação	pH, ferro e alcalinidade	>80%	$0,0528 a 2,6417/m^3 de efluente tratado
	extração com solvente	P7,P8,P22	vazão limite 50 gal/min, sólidos suspenso (filtração)	>60%	$0,2642 a $2,6417/m^3 efluente tratado
SST	flotação	P31	N/D	>70%	$0,0053 a $0,0264 /m^3 efluente tratado
	tratamento biologico	N/D	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD		N/D
	filtro biologico	P3	sólidos suspensos > 100 mg/l ou óleos e graxas > 25 mg/L, pretratar	90 a 99%	$0,0053 a $0,0264/m3 efluente tratado
	oag-flocul-sedimentação	P24	N/D	10 a 50%	$0,0132 a $0,1321/m3 efluente tratado
	filtração após lodo ativado	P3	sólidos suspensos > 100 mg/l ou óleos e graxas > 25 mg/L, pretratar	90a 99%	$0,0053 a $0,0264/m^3 eflluente tratado

Quadro 3.4 - Interferentes e restrições para aplicação de técnicas de separação para tratamento de efluentes líquidos (continuação)

Fósforo	tratamento biologico[1]	ND	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	ND	$0,0106 a $0,1321/ m^3 efluente tratado (<1000mg/L DBO) $0,2642/ m^3 efluente tratado (>5000 mg/L DBO)
	nitrificação	oxigênio dissolvido	ND	ND	ND
	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	ND	$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
	adsorção	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	concentração de adsorvato e temperatura	ND	$0,0185a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	microfiltração	raio íonico, P7,P8, P21	sólidos suspensos remover por filtração, inibidor de incrustação e ajuste de pH	ND	$0,0079 a $0,5284/ m^3 efluente tratado
	filtração após lodo ativado	ND	sólidos suspensos > 100 mg/l ou óleos e graxas > 25 mg/L, pretratar	90a 99%	$0,0053 a $0,0264/ m^3 efluente tratado
ALCALINIDADE	tratamento biologico[1]	ND	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	ND	ND
Óleo e Graxas	filtração	P3	sólidos suspensos > 100 mg/l ou óleos e graxas > 25 mg/L, pré - tratamento	< 5mg/L	$0,0053 a $0,0264/ m^3 efluente tratado
	flotação[1]	P31	ND	>90%	$0,0053 a $0,0264 / m^3 efluente tratado
	API ou SAO	P31	ND	60-99%	$0,0132 a $0,132/ m^3 efluente tratado
	sedimentação	P31	ND	ND	
STD	evaporação[1]	P6,P8, P11, P15	sólidos suspensos, carbonatos, pré filtração	ND	$0,0053 a $2,6417/ m^3 efluente tratado
	eletrodiálise[1]	P21	colóides e sólidos suspensos, usar pré filtração	ND	$0,0132 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
Arsênio	adsorção	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	ND	ND	$0,0185 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	precipitação química[1,4]	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	99%	$0,0132 a $0,5284/ m^3 efluente tratado
Cádmio	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	99%	$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado

Quadro 3.4 - Interferentes e restrições para aplicação de técnicas de separação para tratamento de efluentes líquidos (continuação)

CROMO	adsorção[1]	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	ND	ND	$0,0185a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	tratamento biológico[1]	ND	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	ND	ND
	nitrificação	ND	oxigênio dissolvido	ND	ND
	eletrólise	raio íon, caga íon, P3,P7,P8	sólidos suspensos remover por filtração, inibidor de incrustação e ajuste de pH	ND	$ 0,0079 a $ 0,5283/m^3 efluente tratado
	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	88 a 99%	$0,0132 a $0,5283 m^3 efluente tratado
Cobre[4]	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	98 a 99%	$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
Ferro[4]	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	99%	$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
Manganês[4]	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura		$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
Zinco[4]	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	93%-99%	$0,0132 a $0,5283/ m^3 efluente tratado
COR	tratamento biológico[1]	ND	metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd,Cr, Pb), cianetos, fenóis, óleo, STD	ND	ND
	coag-floc-sedimentação	ND	ND	ND	ND
	adsorção[1]	tipo e tamanho de partícula meio, pH, T	sólidos suspensos, óleo, graxa, T e pH	ND	$0,0185a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	Osmose inversa	raio íon, carga íon, P3, P7,P8	sólidos suspensos remover por filtração, inibidor de incrustação e ajuste de pH	ND	ND
	ozônio	ND	ND	ND	ND
Carbono orgânico total	troca iônica	conc íon 1:100ppm	Pré-tratamento para remover óleos e graxas, pH	20-80%	$0,0660 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
Cloretos	precipitação química	P3, P22, P31	complexantes, estado oxidação, temperatura	ND	ND
	troca iônica	conc íon 1:100ppm	Pré-tratamento para remover óleos e graxas, pH	>90%	$0,0660 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
íons inorgânicos (metais pesados)	precipitação química	P3, P22, P31, P35	complexantes, estado oxidação, temperatura	90%	ND
	troca iônica	conc íon 1:100ppm	Pré-tratamento para remover óleos e graxas, pH	>90%	$0,0660 a $0,2642/ m^3 efluente tratado
	cristalização	P11, P15	pH	ND	>$1,3209/ m^3 efluente tratado
	evaporação	P6, P8, P11,P15	sólidos suspensos, carbonatos, pré filtração	ND	$0,0053 a $2,6417/ m^3 efluente tratado

Custo: Doerr et al. (1998). Os custos incluem capital de investimento do equipamento instalado, produtos químicos para tratamento e energia.

conversão: 1million gallons (liquid, US) = 3785,411784 m^3

[1,3,4] METCALF e EDDY (1991), MIERZWA e HESPANHOL (2005), HASSAN *et al*. (1998).

OBS: ND – não disponível.

3.3.2 Informações relevantes para a Avaliação Econômica

A avaliação econômica consiste em estimar o custo anual total dos fluxogramas gerados com base na vazão de consumo de água limpa e na vazão de água regenerada. Para determinar o fluxograma ótimo, deve-se proceder à análise do custo anual total da planta. Para estimativa do custo anual total utilizou-se o método *Venture profit*, porém sem considerar a geração de lucros neste projeto (PERLINGEIRO, 2005).

Estimativa do custo com água limpa:

Como já apresentado no Capítulo 2, o preço da água CEDAE é corrigido por faixa de consumo (Guia do usuário CEDAE, 2006). A tarifa da água CEDAE é de 1,477773R$/m^3 e o cálculo do preço é distribuído em faixas de consumo. A vazão de consumo em cada faixa é multiplicada por um fator de diferenciação, o qual para indústrias é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Tarifa da água CEDAE por faixa de consumo

Vazão de consumo	Fator de diferenciação	Preço (R$/m^3)
1 até 20 m^3/30 dias	1	1,477773
21 até 30 m^3/30 dias	2,20	3,251101
acima de 30 m^3/30 dias	3	4,433319

Para o cálculo do custo de água na fonte será considerado apenas o custo de produção ou operacional representado pelo custo de matéria prima e utilidades, ou seja, a vazão de água limpa consumida, conforme Eq.(3.1).

(3.1)

$$\text{Custo matéria prima + Custo utilidades} = [\Sigma(p_i * q_i)] * f_o \quad (\$/a)$$

onde:

p_i – preço ou custo unitário do item i ($/kg)

qi - taxa de consumo horário do item (kg/h):

f_o – fator anual de operação da planta (horas/ano): h/a

Admitindo-se ainda que as vazões de consumo de água limpa nos processos industriais sejam acima de 30m^3/mês, o preço da água (p_i) a ser reduzido é na faixa de 4,433319R$/m^3.

Adotou-se o fator anual de operação da planta (f_o) de 8600 h/a.

Estimativa do investimento com equipamentos de regeneração e tratamento final de efluentes:

A estimativa do investimento é realizada com base no índice *Inside batery limits* (ISBL) para cálculo do custo fixo, o qual é utilizado então no cálculo do custo total da planta. O parâmetro *Inside Battery Limits* (ISBL) envolve os investimentos diretamente relacionados com o processamento, conforme Eq. (3.2).

$$ISBL = f_T * f_L * f_D * \sum I_{Ei} \qquad (3.2)$$

onde I_{Ei} é o preço de compra do equipamento i, em determinado ano e região. Os fatores f_T , f_L , f_D correspondem respectivamente ao fator de diferenciação de região, do tipo de material e, de atualização de preço para o ano vigente da compra. Neste exemplo não será considerado o fator f_T. Para água (fluido) f_L é 4,8. O fator f_D pode ser calculado pelo índice Marshall and Swift nos anos de 1998 e 2004 para atualização dos preços de compra e da capacidade, (M&S, 1998) = 1061,9 e (M&S, 2005) = 1244,5.

O preço de compra dos equipamentos (I_{Ei}) para tratamento ou regeneração das correntes de efluente foi obtido de DOERR *et al*. (1998) e encontra-se na Tabela 3.6, tomando como base o preço máximo para garantir a viabilidade econômica.

A Eq. (3.3) foi utilizada para atualizar o preço de compra dos equipamentos, considerando a capacidade com base em $1m^3$ de efluente contra a vazão em m^3/h deste para ser tratado. A estimativa de custo do equipamento é realizada a partir da relação logarítmica seguindo a regra dos fatores (*six-tenths-factors rule*), conforme Eq (3.3) extraída de PETERS e TIMMERHAUS (1991).

$$custo\,equip\,a = custo\,equip\;b\left(\frac{capac.equip.a}{capac.equip.b}\right)^{0,6} \qquad (3.3)$$

onde a capacidade do equipamento pode ser a vazão, Ia é o custo do equipamento no ano atual e Ib é o custo do equipamento no ano base. O índice 0,6 foi adotado como valor médio de compra de equipamentos, mas este expoente pode variar entre 0,2 a 1,0.

Para comparar os fluxogramas o fator f_L (4,8 para fluido) será sempre o mesmo, portanto não é necessário considerá-lo nos cálculos.

Estimativa de Custo anual total:

O custo anual total é calculado conforme Eq. (3.4), de acordo com dados extraídos de Perlingeiro (2005).

$$\text{Custo anual total} = 1{,}37 * (C_{operacional}) + 0{,}104 * I_{fixo} \quad (3.4)$$

onde $I_{fixo} = 1{,}81 * ISBL$

Admitiu-se fator de Conversão: 1,00 $ = R$2,00.

3.4 Síntese do Sistema de Regeneração de Efluentes Líquidos – Exemplos de Aplicação

Este item apresenta a aplicação do procedimento proposto no item 3.3 para síntese de sistemas de tratamento de correntes de efluentes aquosos dentro da planta ou do tratamento final centralizado. Os sistemas de tratamento de efluentes utilizados para demonstração foram extraídos dos fluxogramas obtidos utilizando o DFA para regeneração diferenciada no Capítulo 2, prevendo regeneração e reúso. As eficiências estimadas naqueles fluxogramas são as metas para a síntese do sistema de tratamento de efluentes líquidos dentro do processo, ou seja, do sistema de regeneração.

3.4.1 Síntese do Sistema de Regeneração - Um Contaminante (YANG *et al*., 2000)

O fluxograma obtido no capítulo 2, item 2.5.1.2, com o DFA para regeneração e reúso e síntese baseada na concentração de entrada mínima está na Figura 2.9a. A eficiência do regenerador R2 é de 80%, a qual será aqui utilizada como meta para síntese do sistema de tratamento de efluentes para regeneração e reúso.

Passo 1: Análise e caracterização da corrente de efluente.

O efluente é proveniente de operações em uma fábrica de papel com dados de concentração de sólidos suspensos totais (SST).

Passos 2: As concentrações de SST são conhecidas na entrada e saída das operações.

Passo 3 e 4: Não se aplicam porque não é possível determinar propriedades termodinâmicas de contaminante caracterizado como sólidos suspensos totais (SST).

Passo 5: Identificação das técnicas de separação viáveis.

A Tabela 3.4 apresenta as técnicas de tratamento viáveis para o contaminante SST, com as respectivas eficiências e preço por m^3 de efluente tratado conforme Tabela 3.5 e DOERR *et al.* (1998). Note que está Tabela coincidiu com a Tabela 2.2 apresentada no Capítulo 2. As técnicas de filtração após lodos ativados e filtro biológico, embora sejam viáveis, são indicadas para tratamento final de efluentes conforme classificação de DOERR *et al*. (1998) e não são utilizadas para regeneração de correntes dentro do processo.

Tabela 3.4 – Tratamentos viáveis para o contaminante SST e respectivas eficiências

Tratamento	Eficiência	OC ($/m^3)
Coagulação – floculação - sedimentação	> 75%	0,0067
Flotação (DOERR *et al*., 1998)	> 75%	0,0053 a 0,0264
Osmose inversa	≥ 50%	0,0079 a 0,5283
Troca iônica	> 90%	0,0600 a 0,2642

Passo 6: O problema apresenta apenas um contaminante, portanto não é necessário estabelecer seqüência de remoção de contaminantes.

Passo 7: A meta de eficiência do regenerador no fluxograma para regeneração e reúso é de 80%. Para regeneração da corrente 2 é selecionada a técnica de coagulação, floculação e sedimentação (CFS) com eficiência de 80%. De acordo com DOERR *et al*.(1998) a técnica de flotação também poderia ser utilizada para remover sólidos suspensos com eficiência maior que 75%, podendo ser selecionada para tratar a corrente 2.

Passo 8: Síntese do fluxograma com as técnicas de tratamento selecionadas, conforme mostra Figura 3.1.

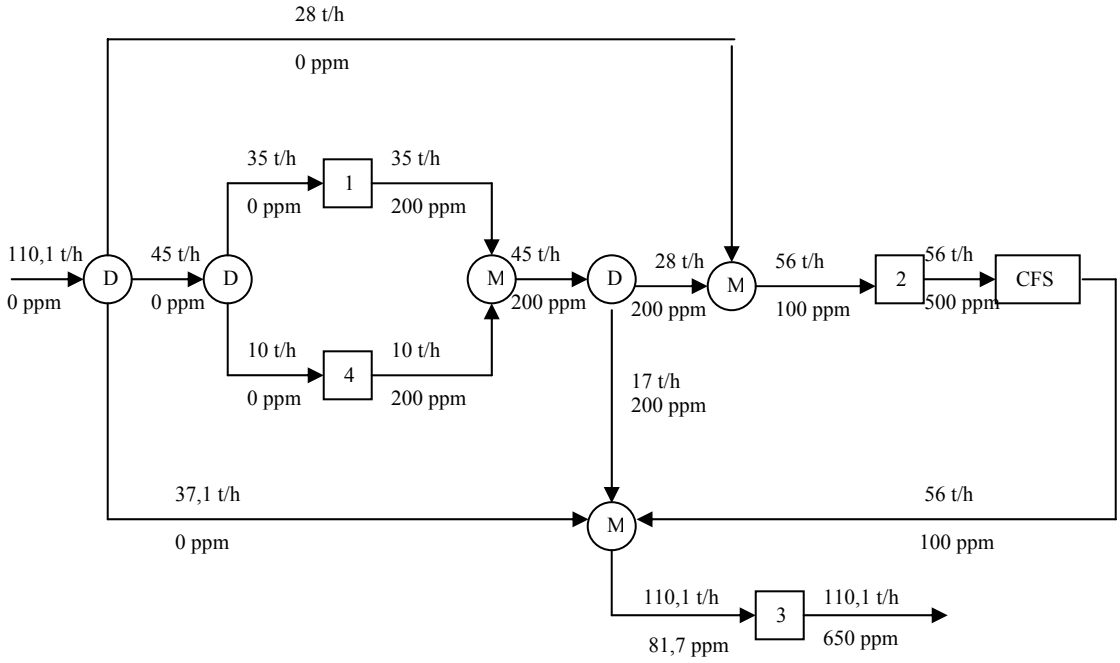


Figura 3.1 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas

Passo 9: Evolução do fluxograma da Figura 3.1 .

Com objetivo de reduzir o consumo de água limpa e aumentar o reúso das operações 1 e 4 na operação 2 foi proposto o fluxograma da Figura 3.2, onde osmose inversa é utilizada. A técnica de osmose inversa (OI) atende a eficiência de regeneração de 50% para as correntes 1 e 4. Observe que nesta evolução não houve inversão das técnicas de tratamento ou a substituição de técnica de tratamento. Foi realizado balanço de massa no misturador a montante da operação 2 e recalculada a concentração de entrada e respectiva vazão. A técnica de troca iônica não será considerada na análise de custo porque a eficiência não atende a meta especificada, sendo superior a necessária.

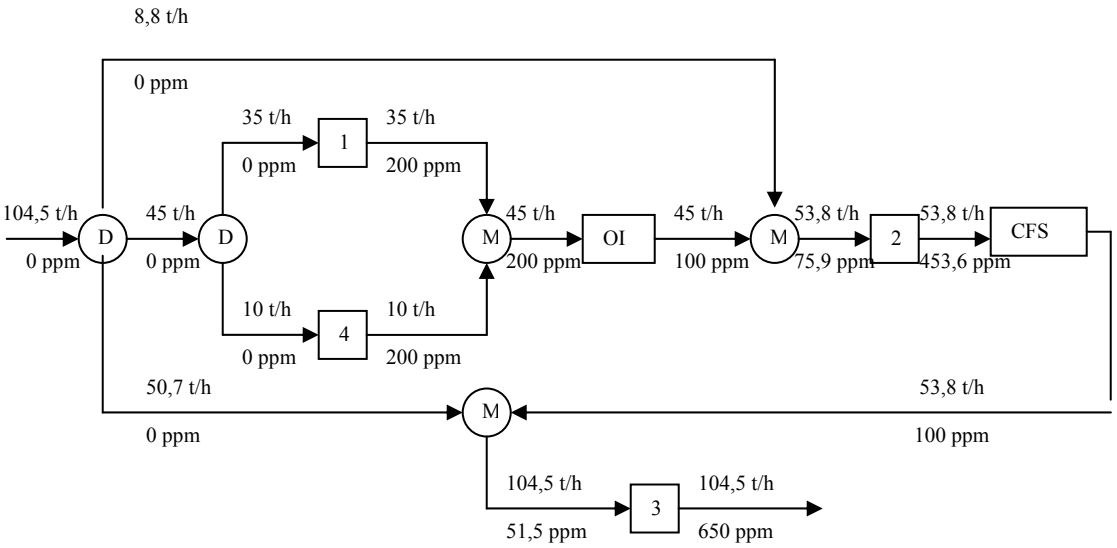


Figura 3.2 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas

Na Figura 3.2 a técnica de coagulação-floculação-sedimentação (CFS) pode ser substituída por flotação. A análise do custo anual total é aplicada para evolução do fluxograma gerado a partir da substituição da técnica de CFS por flotação. O custo do fluxograma inicial que utiliza a técnica de CFS é comparado com aquele utilizando a técnica de flotação.

A vazão de consumo de água limpa é de 104,5 t/h.

Passo 10: Recalcular as vazões e concentrações utilizando as eficiências das técnicas de tratamento selecionadas.

A Figura 3.3 mostra o fluxograma com as concentrações atingidas com as técnicas de tratamento selecionadas.

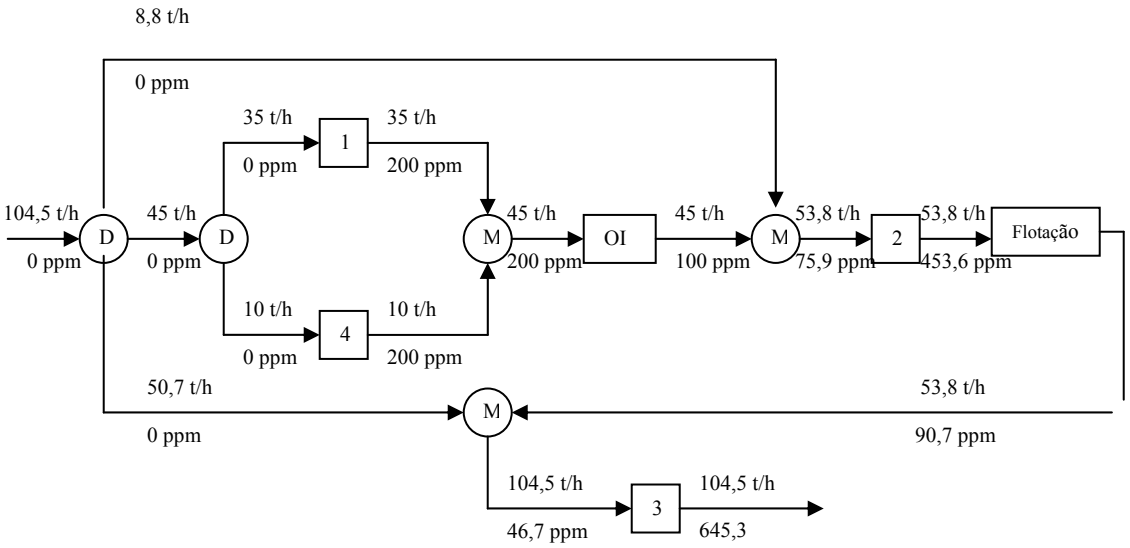


Figura 3.3 – Síntese do fluxograma com regeneração e reúso através das técnicas de tratamento de efluentes selecionadas

Com as vazões de consumo de água limpa e água regenerada é realizada a estimativa do custo anual total dos fluxogramas das Figuras 3.1 e 3.2.

Estimativa do custo operacional com água limpa:

p = 1,477773 R$/m^3

q = 104,5 t/h x 24 horas/dia x 30 dias/mês = 75240 m^3/mês

A vazão de consumo é superior a 30m^3/mês, então até 20m^3/mês a tarifa da água CEDAE é de 29,56 R$/h, entre 21 e 30 m^3/mês é de 29,56 R$/h. A redução no custo ocorre na faixa 3 onde neste fluxograma o consumo é de 75210 m^3/mês.

pq = 29,56 + 29,26 + 333.429,92 = 333.484,74 R$/mês = 463,25 R$/h

f_o = 8600 h/a

Custo operacional (água limpa) = 463,25 x 8600 = 3.983.996,11 R$/a = 1.991.998,05 $/a

Para a Figura 3.1:

q = 110,1 t/h x 24 horas/dia x 30 dias/mês = 79.272,00 m^3/mês

pq = 29,56 + 29,26 + 79.213,18x3x1,477773 = 351.236,12 R$/mês = 487,83R$/h

Custo operacional (água limpa) = 487,83 x 8600 = 4.195.320 R$/a = 2.097.660 $/a

Foi utilizada a conversão de 1,00 $ = R$ 2,00.

Custo operacional dos tratamentos:

Foram gerados três fluxogramas. No fluxograma da Figura 3.1 foi utilizado o tratamento coagulação-floculação-sedimentação (CFS), na Figura 3.2 foram utilizados os tratamentos de osmose inversa (OI) e CFS, e na Figura 3.3 foram utilizados os tratamentos OI e flotação. Os preços das técnicas de tratamento estão apresentados na Tabela 3.8 em $/m^3 de efluente tratado. Os valores máximos são utilizados por segurança. O custo operacional de cada fluxograma foi calculado utilizando a Eq 3.1.

Na Figura 3.1 o custo operacional do tratamento CFS é de 63.619 $/m^3.

Na Figura 3.2 o custo operacional do tratamento (OI+CFS) é de 265.572 $/m^3.

Na Figura 3.3 o custo operacional do tratamento (OI+Flotação) é de 216.667 $/m^3.

Estimativa do custo do investimento com equipamentos de regeneração e tratamento final de efluentes:

Neste item seriam necessários os preços dos equipamentos ($) e respectiva capacidade para cálculo do investimento, ISBL e I_{fixo} conforme indicado abaixo. Entretanto não foram obtidos os preços de todos equipamentos utilizados neste trabalho. Para comparar os fluxogramas optou-se utilizar apenas o custo operacional.

A Tabela 3.5 apresenta o resultado do custo operacional total dos fluxogramas com as técnicas de tratamento selecionadas.

Tabela 3.5 – Comparação do custo operacional total dos fluxogramas da Figura 3.1 com CFS, Figura 3.2 com tratamentos OI e CFS e Figura 3.3 com tratamentos OI e flotação.

Figura	Vazão tratada F_T (t/h)	Vazão água limpa F_w (t/h)	Técnicas de tratamento	Custo operacional ($/a)
Figura 3.1	56	110,1	CFS	2.161.279
Figura 3.2	98,8	104,5	OI + CFS	2.257.570
Figura 3.3	98,8	104,5	OI + Flotação	2.208.665

O fluxograma da Figura 3.1 com apenas um tratamento (CFS) apresentou o menor custo operacional. A redução da vazão tratada de 56 t/h para 53,8 t/h proposta na Figura 3.2 através da inclusão da técnica de tratamento por osmose inversa levou ao aumento do custo operacional total. A substituição da CFS pela flotação na Figura 3.3 também apresentou maior custo operacional total que a Figura 3.1. A inclusão da osmose inversa aumenta o custo operacional total porque aumenta a vazão total de efluente tratado. Outra opção seria substituir na fluxograma da Figura 3.1 o tratamento CFS por flotação.

As técnicas CFS e flotação atendem a eficiência de 80% para regeneração da corrente 2 especificada no fluxograma de regeneração e reúso.

A inclusão da técnica de osmose inversa permitiu reduzir o consumo de água limpa.

3.4.2 Síntese do Sistema de Regeneração - Múltiplos Contaminantes (YANG *et al.*, 2000)

Passo 1: Análise e caracterização da corrente de efluente.

O efluente é proveniente de operações de uma fábrica de papel com dados de concentração de sólidos suspensos totais (SST) e demanda química de oxigênio (DQO).

Passos 2, 3 e 4: Não se aplicam porque não é possível determinar propriedades termodinâmicas dos contaminantes caracterizados como sólidos suspensos totais (SST) e demanda química de oxigênio (DQO).

Passo 5: Identificação das técnicas de separação viáveis através do Quadro 3.3.

A Tabela 3.6 apresenta as técnicas de tratamento viáveis para o contaminante de referência DQO e para sólidos suspensos totais (SST), com as respectivas eficiências e

preço por m^3 de efluente tratado (DOERR *et al*., 1998). Como já comentado, as técnicas de filtração após lodos ativados e filtro biológico, embora sejam viáveis para remoção de SST e DQO, são indicadas para tratamento de efluentes apenas no final da planta, conforme classificação de DOERR *et al*. (1998) e não são utilizadas para regeneração de correntes dentro do processo.

Tabela 3.6 – Tratamentos viáveis para os contaminantes DQO e SST com respectivas eficiências e preço ($/$m^3$) de efluente tratado

Contaminante	Tratamento	Eficiência	Preço ($/$m^3$)
DQO	Ozônio	≥ 50% até 80%	0,0528 a 2,6417
	Osmose inversa (OI)	≥ 50% até 85%	0,0079 a 0,5283
SST	Osmose inversa (OI)	≥ 50%	0,0079 a 0,5283
	Coagulação-floculação-sedimentação (CFS)	>75%	0,0132 a 0,1321
	Centrifugação (CEN)	85%	0,0158 a 0,5283

Passo 6: Em correntes onde é necessária a remoção de ambos contaminantes (SST e DQO), e onde pode ser utilizada a técnica com membranas, o contaminante SST deve ser removido primeiro. Para remoção de DQO com ozônio é necessário pré-tratamento ou o uso de catalisadores para reduzir a quantidade de oxidante químico necessária e aumentar a eficiência (Quadros 3.3 e 3.4).

Passo 7: A técnica de osmose inversa (OI) atende a eficiência de regeneração de até 85% para remoção de DQO nas correntes 4 e 5. Nas correntes 1 e 7 seleciona-se técnica com ozônio para remoção da DQO em 75%.

Para regeneração das correntes 1 e 2 é selecionada a técnica de coagulação, floculação e sedimentação (CFS) com eficiência entre 50 e 70% para remoção de SST. Para corrente 7 seleciona-se centrifugação para remoção de SST com eficiência em torno de 85%. De acordo com DOERR *et al.* (1998) a técnica de flotação também poderia ser utilizada para remover sólidos suspensos com eficiência maior que 75%.

A Tabela 3.7 mostra a meta de eficiência para regeneração das correntes e as respectivas vazões de efluente a serem tratadas para as metas especificadas na síntese do fluxograma para regeneração e reúso com regeneração diferenciada e concentração de entrada mínima (CEM) referente a Figura 2.22.

Tabela 3.7 – Metas de eficiência

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
DQO	1	75%	35
DQO	4	80%	10
DQO	5	85,7%	35
DQO	7.1	75%	33,9
SST	1	75%	35
SST	2	65,9%	56
SST	7.2	33,3%	7

A utilização de técnica de separação com eficiência acima da meta especificada na Tabela 3.7, poderia causar excesso de vazão de água regenerada porque a concentração final do contaminante após a regeneração será menor que a menor concentração máxima de entrada nas operações (C_o). Uma alternativa para reduzir o custo anual total é regenerar uma vazão menor que a indicada na Tabela 3.7.

Passo 8: Síntese do fluxograma com as técnicas de tratamento selecionadas. Neste exemplo as propriedades termodinâmicas dos contaminantes DQO e SST não puderam ser calculadas e não foram utilizadas como critério para determinação das técnicas de tratamento. As técnicas foram selecionadas a partir da eficiência especificada para remoção de cada contaminante em cada corrente conforme apresentada na Tabela 3.7. A Tabela 3.8 mostra as técnicas selecionadas para cada corrente e respectivas eficiências teóricas dentre as técnicas apresentadas na Tabela 3.6. A Figura 3.4 mostra fluxograma com técnicas de tratamento selecionadas.

Tabela 3.8 – Técnicas selecionadas

Contaminante	operação	Técnica de regeneração	Meta Eficiência (%)	Eficiência teórica (%)
DQO	1	Osmose Inversa	75%	80%
	4	Osmose Inversa	80%	80%
	5	Osmose Inversa	87,5%	85%
	7.1	Osmose Inversa	75%	80%
SST	1	CFS ou Osmose Inversa	75%	>75%
	2	CFS ou Osmose Inversa	65,9%	>75%
	7.2	CFS ou Osmose Inversa	33,3%	85%

Passo 9: Evolução do fluxograma com base na análise de custo.

Na operação 1 o tratamento com osmose reversa remove simultaneamente os contaminantes SST e DQO com eficiência maior que 50%. A técnica de CFS poderia ser substituída por flotação (50%) nos regeneradores da operação 7.2 para remoção de SST com 50% de eficiência, mas para ser substituída na operação 1 seria necessário um arranjo em série para atingir a meta de eficiência de 75%. Para regenerar a operação 1 por flotação seria necessário aplicar tratamentos de flotação em série para remoção de SST. A flotação não removeria a DQO sendo necessário associar um tratamento como osmose inversa para remoção de DQO no efluente da operação 1.

Na operação 2 pode ser utilizado osmose para remover DQO e SST simultaneamente

Nas operações 4, 5 e 7.1 pode ser utilizado ozônio para remoção de DQO. Mas como é uma técnica cara esta pode ser substituída por osmose reversa.

Na operação 7.2 pode ser utilizada a técnica de coagulação-floculação-sedimentação (CFS) para remoção de SST.

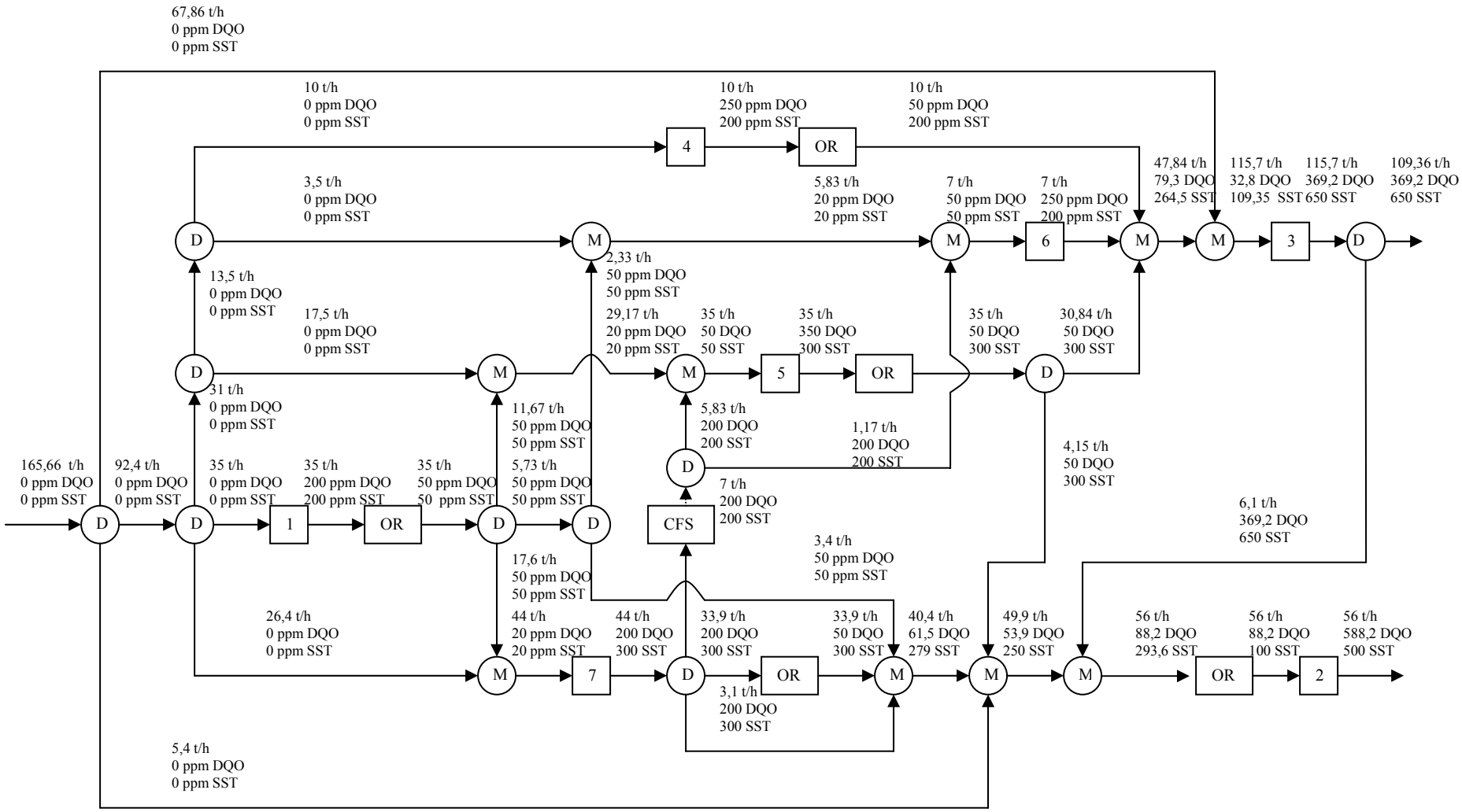


Figura 3.4 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência DQO e com a concentração de SST ajustada

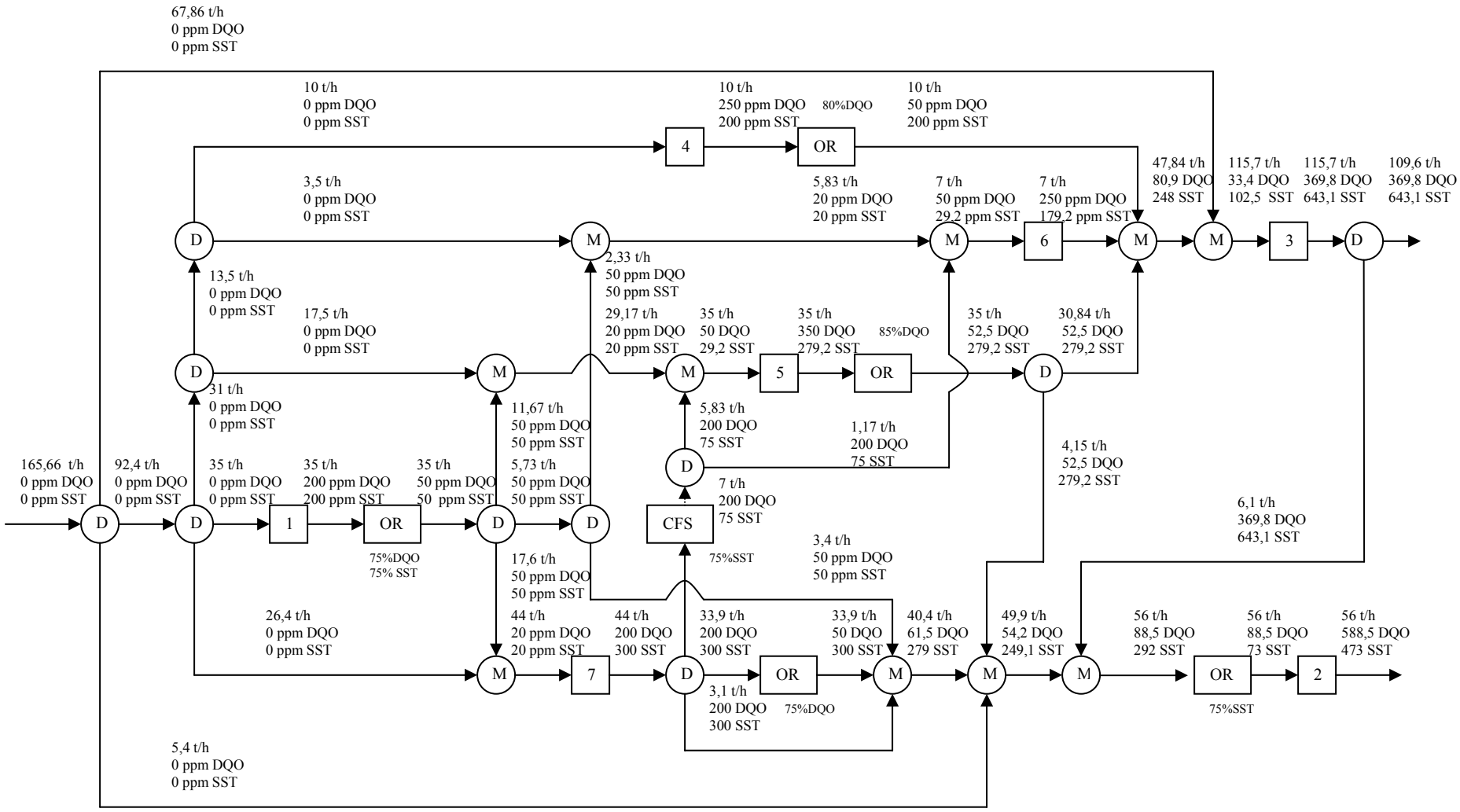


Figura 3.5 – Fluxograma para regeneração e reúso para contaminante de referência e concentrações ajustadas pela eficiência

Pode ser realizada avaliação econômica dos fluxogramas, considerando apenas o custo operacional com água limpa e nos tratamentos, a partir da vazão de efluente tratado e do preço das técnicas de tratamentos.

Custo operacional com água limpa consumindo a vazão de 162,6 t/h.

p = 1,477773 R$/$m^3$

q = 162,6 t/h x 24 horas/dia x 30 dias/mês = 117.072 m^3/mês

pq = 29,26 + 29,56 + (117.042*3*1,477773) = 518943,34R$/mês = 720,75 R$/h = 360,38 $/h

f = 8600 h/a

$Custo_{(matéria\ prima\ +\ utilidade)} = [\Sigma\ (pq)] * f$

= 360,38 x 8600 = 3.099.244,96 $/a

A Tabela 3.9 mostra o custo operacional das técnicas de tratamento.

Tabela 3.9 – Investimento fixo das técnicas de tratamento

Preço ($/$m^3$)	Vazão tratada (t/h)	Custo operacional ($/$m^3$)	Tratamento	Operação/ Contaminante
0,5283	35	159.018,30	Osmose Inversa	OP 1
0,5283	56	254.429,30	Osmose Inversa	OP 2
0,5283	10	45.433,80	Osmose Inversa	OP 4
0,5283	35	159.018,30	Osmose Inversa	OP 5
0,5283	33,9	154.020,60	Osmose Inversa	OP 7.1
0,1321	7	7.952,40	CFS	OP 7.2
0,0264	7	1.589,30	Flotação	OP 7.2

O custo operacional total é de 1.813.076,70 $/a. Se a técnica de CFS for substituída por flotação na operação 7.2, o custo operacional total diminui para 1.806.713,60$/a.

Passo 10: As eficiências das técnicas selecionadas são um pouco maiores que a meta. A Figura 3.5 mostra o fluxograma com as concentrações calculadas a partir da eficiência teórica das técnicas de tratamento selecionadas. Note que as vazões de efluente regenerado são as mesmas e não houve violação das concentrações máximas de entrada e saída nas operações.

3.4.3 Síntese do Sistema de Regeneração – Múltiplos contaminantes (WANG e SMITH, 1994)

Neste exemplo são utilizados os resultados obtidos pelo DFA com regeneração e reúso resolvido no capítulo 2 item 2.4.4.2 para o exemplo de WANG e SMITH (1994). Este exemplo envolve múltiplos contaminantes e três operações. A Tabela 3.10 mostra os dados referentes à vazão das operações, as concentrações de entrada e saída máxima dos contaminantes em cada operação e as metas de eficiência estimadas no fluxograma para regeneração e reúso através DFA. Esses dados são utilizados para síntese do sistema de separação no fluxograma com consumo mínimo de água limpa. Os dados do problema estão apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Dados do exemplo de WANG e SMITH (1994)

Operação	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$(ppm)	$C_{fk,max}$(ppm)	Δm_k(kg/h)
1	45	Hidrocarbonetos (A)	0	15	0,675
		H_2S (B)	0	400	18
		Sal (C)	0	35	1,575
2	34	Hidrocarbonetos (A)	11,25	111,25	3,4
		H_2S (B)	300	12500	414,8
		Sal (C)	26,25	161,25	4,59
3	56	Hidrocarbonetos (A)	0,75	100,75	5,6
		H_2S (B)	20	45	1,4
		Sal (C)	1,75	9301,75	520,8

A síntese seguirá as Passos do algoritmo da Tabela 3.2 apresentada no Capítulo 3 item 3.2.

O fluxograma da Figura AI 2.2.3 é reproduzido na Figura 3.6.

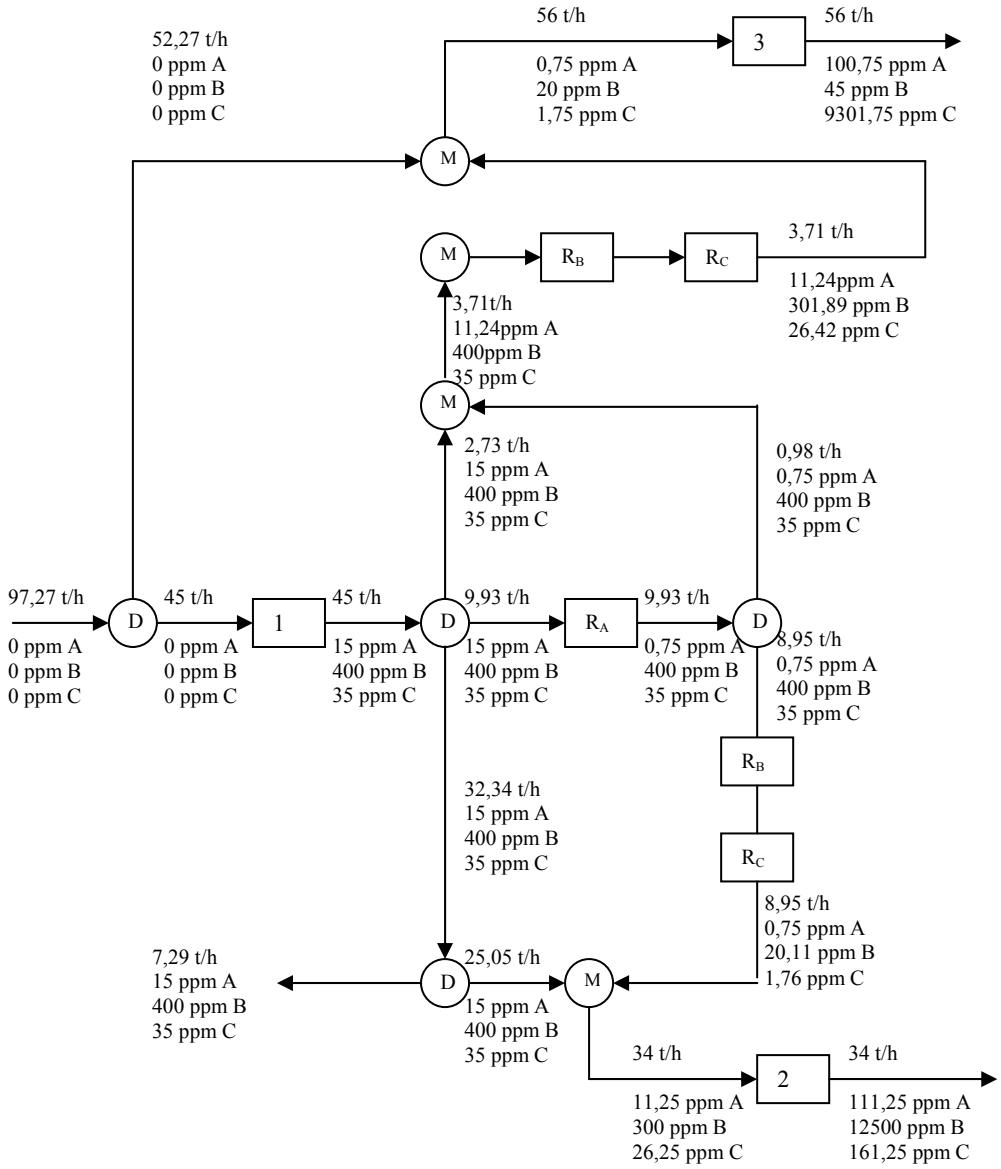


Figura 3.6 – Fluxograma para regeneração e reúso com ajuste das concentrações

Passo 1: Os efluentes do problema exemplo apresentam os mesmos contaminantes em todas as correntes, permitindo a mistura das correntes para serem enviadas para um mesmo tratamento. Segundo McLAUGHLIN (1992), a mistura de efluentes contendo os mesmos contaminantes é favorável se a concentração final for maior que as anteriores, uma vez que o custo operacional aumenta com o decréscimo da concentração para uma mesma carga total do contaminante. O custo de investimento da maioria dos tratamentos é proporcional à vazão total de efluente, conseqüentemente a mistura de correntes é desfavorável.

Nesse exemplo, as correntes de efluentes possuem os mesmos contaminantes, conforme mostra a Tabela 3.10 e o fluxograma 3.6. Assim as características comuns as três correntes de efluentes são:

1 - n.º componentes: três

2 - componentes: hidrocarbonetos, H_2S e sal (NaCl).

3 - Tipo de mistura: aquosa iônica

4 - Estado da mistura: líquido

5 - Temperatura das correntes: admitiu-se temperatura média de 40 ºC para as correntes de efluentes, temperatura limite para descarte em cursos d'água.

6 - Reatividade: não há possibilidade de modificação da composição via reações em meio líquido. Foi considerado que a mistura está em equilíbrio.

7 - Não há presença de azeótropos. A razão entre a pressão de vapor dos componentes é menor que 1,5 e a razão entre os pontos de ebulição menor que 1,02 (KHEAWHOM e HIRAO, 2002).

8 - Estado dos componentes (T e P padrão): H_2S vapor, NaCl sólido e hidrocarbonetos líquido representado pelo hexadecano ($C_{16}H_{34}$).

9 – Não existem solubilidades mútuas entre os componentes da mistura.

O efluente é proveniente de uma refinaria. Neste, *considera-se* não estarem presentes compostos orgânicos recalcitrantes, metais pesados e orgânicos voláteis.

Passo 2: Determinação das propriedades termodinâmicas para cada contaminante. As propriedades foram extraídas do banco de dados Dippr (1983) e estão apresentadas na Tabela 3.11. O contaminante hidrocarboneto é representado pelo hexadecano.

Passo 3: Razão entre os valores das propriedades para os pares contaminante /água (r), conforme algoritmo de JAKSLAND *et al*., 1995). A razão r entre as propriedades está apresentada na Tabela 3.12.

Passo 4: A razão entre propriedades é sempre entre a propriedade do contaminante em relação à da água. As propriedades com r > 1,5 são consideradas viáveis para identificar as possíveis técnicas de separação para o par contaminante /água. Na Tabela 3.13 são relacionadas propriedades com razão maior que 1,5 (r>1,5). São procuradas na Tabela 3.4 as técnicas de tratamento que se baseiem nestas propriedades para serem utilizadas na remoção do contaminante, conforme mostra a Tabela 3.13. Para o contaminante hexadecano foram procuradas as técnicas referentes ao contaminante carbono orgânico

total (COT), considerando hexadecano composto orgânico biodegradável. Para o contaminante NaCl utilizou-se a eficiência para sólidos totais dissolvidos.

Passo 5: A eficiência das técnicas de separação selecionadas na Passo 4 foram obtidas nas Tabelas 2.3 e 2.4. A Tabela 3.18 apresenta os resultados das Passos 4 e 5.

Passo 6: Determinar a seqüência de corte. A seqüência de corte a partir do método hierárquico e considerando também as novas regras heurísticas sugeridas neste trabalho para síntese de processos de tratamento de efluentes aquosos determina, para os três contaminantes, o primeiro corte para o par H_2S/água, porque H_2S é um componente volátil. O segundo corte do componente NaCl porque é sólido dissolvido e o terceiro do componente hidrocarbonetos.

Tabela 3.11 – Resultado das propriedades de cada contaminante

contaminante	Peso molecular MM	momento dipolo (Debye)	Refração molecular	índice de refração	tensão superficial (dyn/cm)	volume molar Rackett (cm^3/mol)	volume van der Waals (cm^3/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Teb normal (K)
H2S	34,08	0,968	8,79	1,006	6,97	46,6	0,0187	373,53	89,6	212,8
C16H34	226,45	0	76,088	1,433	25,82	252,3	170,6	723	14	560,01
NaCl	58,44	8,994	não encontrado	1,544	174,22 (extrapolado)	69,5	desconhecido	3400	355	1738,15
ÁGUA	18,02	1,85	3,725	1,333	69,87	16,5	12,37	647,13	220,5	373,15

contaminante	Fator acêntrico w	Volume critico (cm^3/mol)	Volume critico (m^3/kmol)	Diâmetro molecular (10^{10} m)	polarizabilidade (cm^3)	Fator de compress. Critico Zc	parâmetro de solubilidade* $(J/cm^3)^{\wedge 1/2}$	Tfusão (K)	pressão de vapor (bar)	densidade (g/cm3)
H2S	0,0942	98,5	0,098	3,623	$2,64 \times 10^{-33}$	0,284	18	187,7	28,52	0,7399
C16H34	0,7174	944	0,944	8,172	$2,77 \times 10^{-32}$	0,22	16,2	291,31	$9,21 \times 10^{-6}$	0,7599
NaCl	0,1894	266	0,266	5,357	$8,55 \times 10^{-33}$	0,334	57,35	1073,95	$2,66 \times 10^{-23}$	2,156 (sólido)
ÁGUA	0,345	55,9	0,056	2,641	$1,02 \times 10^{-33}$	0,229	47,81	273	0,07328	0,9888

Tabela 3.12 – Razão entre os pares contaminante/água (r)

Propriedades	pares binários		
	NaCl/ÁGUA	H_2S /ÁGUA	$C_{16}H_{34}$/ÁGUA
Massa molecular (g/gmol)	3,25	1,89	12,58
Momento dipolo (Debey)	4,86	1,91	---
Polarizabilidade (cm^3)	8,35	2,58	27,08
Volume molar Rackett (cm^3/mol)	4,21	2,82	15,29
volume van der Waals (cm^3/mol)	---	660,8	13,79
tensão superficial (dyn/cm)	2,49	10,02	2,70
parâmetro de solubilidade $(J/cm^3)^{\wedge 1/2}$	1,20	2,66	3,29
constante dielétrica	71,28	1,10	1,02
Diâmetro molecular (10^{10} m)	2,02	1,37	3
Temperatura Crítica (T_c)(K)	5,25	1,73	1,12
Temperatura de ebulição (T_{eb})(K)	4,65	1,75	1,39
Temperatura de fusão (T_f)(K)	3,93	1,45	---
Densidade (g/cm^3)	2,18	1,34	1,30
pressão vapor (bar)	---	389,19	79565,69

Passo 7: Identificar a técnica de separação para o primeiro corte e demais contaminantes.

Para identificar a técnica de separação para o primeiro par, procura-se aquela com a maior eficiência dentre as técnicas de separação viáveis com r>1,5. As eficiências especificadas são 95% para o contaminante A, 24,5% para contaminante B e 94,97% para contaminante C. A Tabela 3.14 mostra o custo das técnicas de separação selecionadas para remoção de cada contaminante. Dessa forma, de acordo com a Tabela 3.13, para regeneração de 95% do contaminante A é necessário utilizar osmose inversa. Para remover 95% do contaminante B é indicada *stripping* e a remoção de 95% do contaminante C pode ser realizada através da osmose inversa. A regeneração por osmose inversa removeria os contaminantes A e C simultaneamente na saída da operação 1. Assim o contaminante C não precisa ser regenerado novamente nas alimentações das operações 2 e 3. Na operação 3 a remoção necessária de B é de apenas 24,5%, mas a eficiência mínima é de 50% para *stripping*. A Figura 3.7 mostra o novo fluxograma com as técnicas de regeneração propostas pelo algoritmo.

As técnicas de tratamento selecionadas têm eficiência superior a necessária e podem ser utilizadas para promover a regeneração das correntes com a remoção dos contaminantes para reúso.

Tabela 3.13 –Seleção das técnicas de separação viáveis para os pares contaminante/água

Par binário	r	Propriedade	técnica	Eficiência (%)
H_2S/água	660,8	Volume Van der waals (p2)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
	2,82	Volume molar Rackett (p6)	Pervaporação	Não determinada
	2,66	Parâmetro solubilidade (p22)	Pervaporação	Não determinada
			Stripping	>50%
			Extração líquido líquido	Não determinada
	2,58	Polarizabilidade (p7)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Extração líquido-líquido	Não determinada
			Stripping	>50%
	1,89	Massa molecular (p4)	Osmose inversa	Não determinada
			Ultrafiltração	Não determinada
	1,91	Momento dipolo (p8)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Pervaporação	Não determinada
			Stripping	>50%
			Extração líquido-líquido	Não determinada
	10,02	Tensão superficial	Flotação	Não determinada
$C_{16}H_{34}$/água	27,1	Polarizabilidade (p7)	Stripping	25%
			Adsorção peneira molecular	72 a 82 %
			Extração líquido-líquido	Não determinada
	15,3	Volume molar Rackett (p6)	Pervaporação	Não determinada
	13,8	Volume van der Waals (p2)	Adsorção peneira molecular	72 a 82 %
	12,6	Massa molecular (p4)	Ultrafiltração	65% (HASSAN *et al*., 1998)
			Osmose inversa	≥ 50%
	3,3	Parâmetro solubilidade (p22)	Extração líquido-líquido	Não determinada
			Pervaporação	Não determinada
			Stripping	25%
			Flotação	Não determinada
	2,70	Tensão superficial	Flotação	Não determinada
NaCl/água	8,35	Polarizabilidade (p7)	Extração líquido-líquido	>.50%
			Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Stripping	Não determinada
	4,86	Momento dipolo (p8)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Pervaporação	90%
			Stripping	Não determinada
			Extração líquido-líquido	> 50%
	4,21	Volume molar Rackett (p6)	Pervaporação	90%
	3,93	Temperatura de fusão (p11)	Cristalização	90%
	3,25	Massa molecular (p4)	Ultrafiltração	Não determinada
			Eletrodiálise	Não determinada
			Osmose inversa	98% (HASSAN *et al*., 1998)
			Flotação	Não determinada
	2,18	Densidade (p31)	Sedimentação	Não determinada
	2,20	Diâmetro molecular (p3)	Ultrafiltração	Não determinada
			Eletrodiálise	Não determinada
			Osmose inversa	98% (HASSAN *et al*., 1998)
	2,49	Tensão superficial	Flotação	Não determinada

Tabela 3.14 – Técnicas selecionadas para remoção dos contaminantes

Contaminante	Técnica	Eficiência	Custo
H_2S (B)	*Stripping*	≥ 50% (95%)	\$ 0,0106 / m^3 a \$ 0,066 / m^3
$C_{16}H_{34}$ (A)	Adsorção P.M.	72 a 82%	\$ 0,0185 / m^3 a \$ 0,2642 / m^3
	Ultrafiltração*	65%	\$ 183,24 / m^3 a \$ 305,42 / m^3
	Osmose inversa	≥ 50%	\$0,0079/m^3 a \$0,5283m^3
NaCl (C)	Osmose inversa	98%	0,0079/m^3 a \$0,5283m^3
	pervaporação	90%	\$ 0,0053 / m^3 a \$ 2,6417 / m^3
	Cristalização	90%	\$ 1,3209 / m^3

Fonte: DOERR *et al.* (1998), *CARDONA *et al.* (2005)

Passo 8: Síntese do fluxograma com ordenação das técnicas de separação. Neste exemplo a seqüência de cortes somente foi necessária em relação aos contaminantes B e C. Na síntese do fluxograma o contaminante A é removido previamente na saída da operação 1 por ser o contaminante de referência. Assim, nas demais correntes de alimentação das operações 2 e 3, o contaminante B (H_2S) é removido primeiro e depois o C (NaCl).

A Figura 3.7 mostra o fluxograma final da Figura 3.6 com a seqüência de cortes, com as técnicas de regeneração propostas pelo algoritmo, e com as respectivas concentrações após a regeneração do contaminante A em 95% (0,75 ppm).

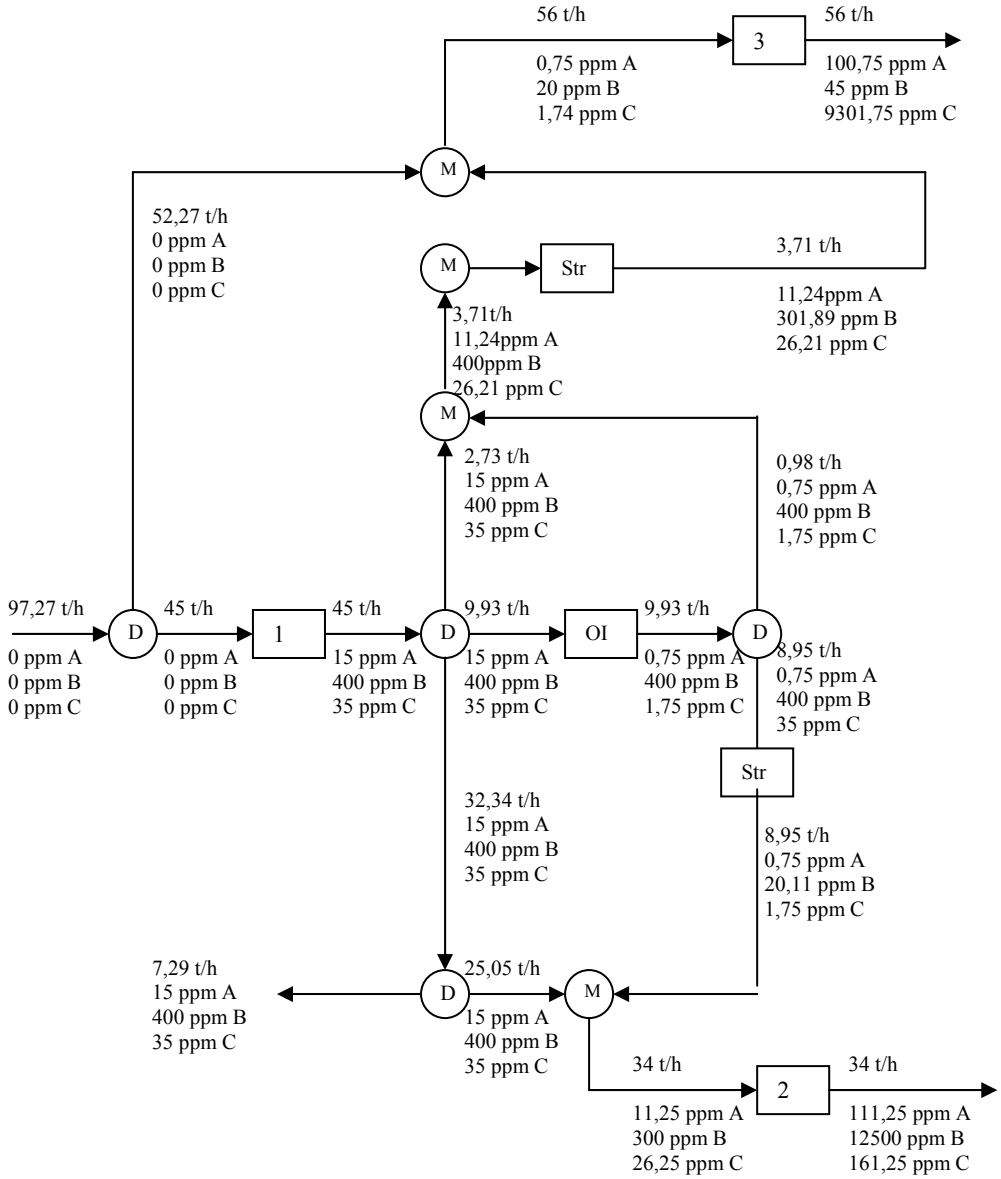


Figura 3.7 – Fluxograma final para regeneração de 95% do contaminante A e reúso (0,75 ppm) e reúso

Passo 9: A partir do fluxograma obtido na Figura 3.6 foram gerados fluxogramas vizinhos através de: í) troca de tratamentos e ii) inversão da ordem de corte de dois contaminantes. A seqüência de tratamentos com menor custo é então selecionada. Neste exemplo, a inversão da ordem de corte de dois componentes (NaCl e H_2S) não será possível devido à regra do passo 6 para seqüência de corte pelo método hierárquico. Assim, os fluxogramas vizinhos somente podem ser gerados através da troca de tratamentos viáveis. Para a evolução de fluxogramas considera-se o custo de investimento com equipamentos como critério para otimização. Porém, neste caso, têm-se que observar também as eficiências

mínimas necessárias para garantir o reúso. Para o contaminante B obteve-se apenas a possibilidade de *stripping*. Para o contaminante A, as técnicas de ultrafiltração (65%) e osmose inversa (>50%) não atendem a eficiência mínima de 95%. Para o contaminante C as técnicas de pervaporação (90%) e cristalização (90%) poderiam ser utilizadas na alimentação da operação 2 e 3. Na Tabela 3.14 observa-se que a técnica de pervaporação apresenta o menor custo por m^3 de efluente tratado e poderia substituir a técnica de osmose inversa na alimentação das operações 2 e 3.

Avaliação econômica

A Tabela 3.19 mostra o custo dos tratamentos de adsorção, *stripping* e pervaporação para efluente proveniente da operação 1. Foi considerado o custo operacional para comparação dos fluxogramas. Os dados para o custo de investimento obtidos na literatura divergiram e optou-se por utilizar a mesma referência (DOEER *et al*., 1998) para todos os tratamentos como fonte de dados de custo para avaliação econômica. Foram considerados nestes exemplos nos cálculos apenas os custos operacionais com água limpa e tratamentos para comparação dos fluxogramas devido a dificuldade em obter dados de custo de investimento para as técnicas de tratamento selecionadas.

Estimativa de Custo Operacional:

Custo matéria prima + Custo utilidades = $[\Sigma(p_i * q_i)] * f_o$ ($/a)

p_i – preço ou custo unitário do item i ($/kg):

q_i – taxa de consumo horário do item (kg/h): 97,27 m^3/h ou 66434,40m3/mês

f_o – fator anual de operação da planta (horas/ano): 8600 h/a

p_1 = 1,477773 R$/m3 por faixa de consumo

Faixa 1: fator (1) até 20m^3 /mês

Faixa 2: fator 2,20 de 20 a 30 m^3 /mês

Faixa 3: fator 3 acima de 30m^3 /mês

p1*q1 = 1,477773 x 1 x 20 + 1,477773 x 2,20 x 10 + 1,477773 x 3 x 66.375,58 = 294.322,94 R$/mês = 408,78 R$/h = 204,39 $/h

f_o= 8600h/a

Custo operacional com água limpa = 1.757.762,00 $/a

Custo operacional com tratamentos:

Custo operacional da Osmose inversa (OP1) = 9,93 x 0,5283 x 8600= 45.115,76$/a

Custo operacional da *stripping* = 12,66 x 0,066 x 8.600 = 7.185,82 $/a

Custo operacional total = 1.810.063 $/a

O custo operacional total do fluxograma da Figura 3.7 é de 1.810.063 $/a.

No Anexo IV está apresentado o custo anual total dos fluxogramas apresentados neste capítulo.

3.5 Discussão dos Resultados

No exemplo 3.1 com apenas um contaminante a solução de menor custo operacional total foi obtida utilizando apenas um tratamento. Priorizando o reúso para o operação 2, a vazão de consumo de água limpa na operação 2 foi reduzida e foi excluída a necessidade de um divisor de correntes para dividir a vazão de reúso das operações 1 e 4 (fontes) nas operações 2 e 3 (sumidouros). Entretanto para não violar o limite de concentração de entrada máximo da operação 2, foi necessário adicionar um regenerador por osmose inversa. Com isto o custo operacional aumentou de 2.161.279$/a (Figura 3.1) para 2.257.570$/a (Figura 3.2). A evolução do fluxograma através da substituição da técnica de Coagulação-Floculação-Sedimentação (CFS) por flotação reduziu o custo operacional total para 2.208.665 porque o custo do tratamento ($/m^3) da flotação é menor que da técnica de CFS. Entretanto, tendo em vista que a incerteza de cálculo do custo deste projeto (erro de projeto) foi de 30% (Peters e Timmerhaus, 1991), estes resultados são iguais.

O exemplo 3.2 considerou a presença de dois contaminantes, DQO e SST. O custo operacional total do fluxograma considerando as técnicas selecionadas através do procedimento proposto foi de 1.813.076,70 $/a. A substituição de CFS por flotação reduziu o custo operacional total para 1.806.713,60 $/a com a mesma vazão de consumo de água limpa. Esta redução de custo foi irrelevante considerando que o erro de projeto foi de 30% (PETERS e TIMMERHAUS, 1991), reproduzindo resultados de custo iguais.

Os autores YANG *et al*. (2000) consideraram apenas a possibilidade de máximo reúso e por isso os resultados para regeneração e reúso não foram comparados. A seleção das técnicas de tratamento nestes exemplos não pôde ser baseada nas propriedades dos contaminantes por estarem agrupados em DQO e SST. A síntese foi realizada a partir da eficiência de regeneração.

No terceiro exemplo (WANG e Smith, 1999) foi possível verificar a aplicação completa do procedimento proposto. O custo *operacional* total do fluxograma para regeneração e reúso com as técnicas de tratamento selecionadas foi de 1.810.063,70 $/a. O resultado não foi comparado com o da literatura devido à dificuldade em obter informações para calcular o custo de investimento com a regeneração. Além disso, na literatura foi utilizado um único tratamento por *stripping* enquanto com o procedimento proposto foram utilizados dois tratamentos: *stripping* e osmose inversa.

3.6 Conclusões Parciais do Capítulo

O procedimento proposto permite realizar a síntese do sistema de regeneração considerando a caracterização dos contaminantes presentes. A identificação das técnicas de tratamento com base nas propriedades dos contaminantes e na meta de eficiência para remoção permite orientar a seqüência de regeneradores quando mais de um contaminante deve ser removido da mesma corrente de efluente. O sistema final de regeneração é obtido após o cálculo do custo anual total considerando as técnicas selecionadas comparadas com outras técnicas de tratamento viáveis. Quando apenas um contaminante deve ser removido, o procedimento seleciona a técnica a partir apenas das metas de eficiência e do custo, não sendo necessário estabelecer a seqüência de tratamentos. No Anexo II foram apresentados cinco exemplos da literatura com o procedimento proposto. A síntese do sistema de tratamento final de efluentes será apresentada no Capítulo 4 e compara as formas de tratamento centralizado e distribuído de efluentes.

Capítulo 4

Síntese do Sistema de Tratamento de Efluentes

4.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar um procedimento para síntese do sistema de tratamento final de efluentes, centralizado ou distribuído.

Na síntese do tratamento final e distribuído de efluentes, a meta de eficiência não é determinada *a priori* como nos capítulos 2 e 3. A eficiência das técnicas de tratamento é um dos dados de entrada para resolução do problema com objetivo de reduzir ao mínimo a vazão de efluente a ser tratada de forma a atingir a concentração de descarte.

Neste capítulo foi desenvolvido o procedimento algorítmico heurístico Diagrama de Fontes de Rejeito (DFR). O Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) teve como base o procedimento desenvolvido por HÚNGARO (2005) e o Diagrama de Fontes de Água (DFA).

O capítulo está dividido nos itens: i) revisão bibliográfica sobre procedimentos de síntese do tratamento distribuído de efluentes, ii) procedimento proposto para síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes, iii) exemplos de aplicação do procedimento, iv) discussão dos resultados, v) conclusões parciais.

4.2 Síntese de Processos para Tratamento de Efluentes - Revisão Bibliográfica

O tratamento final de efluentes pode ter duas configurações: centralizada ou distribuída. Assim, a síntese de processos de separação voltada para o tratamento de efluentes para o descarte precisa considerar as duas possibilidades a fim de verificar aquela com menor custo.

TAKAMA *et al*. (1980) resolveram o problema de síntese de sistemas de tratamento de efluentes juntamente com a questão de reúso de água dentro do processo. De fato o objetivo foi a síntese do sistema de tratamento de efluentes distribuído e o reúso de água a fim de reduzir o consumo de água e a vazão de efluente a ser tratada. O procedimento de síntese era baseado programação não linear. ECKENFELDER *et al*. (1985), LANKFORD *et al.* (1988), HIGGINS (1989) e BUEB (1989) reconheceram que o

tratamento distribuído de efluentes poderia ser mais vantajoso que o tratamento de efluentes centralizado.

McLAUGHLIN *et al*. (1992) demonstraram que o custo fixo da maioria dos tratamentos de efluentes era proporcional à vazão total de efluentes e o custo operacional para o tratamento aumentava com o decréscimo da concentração de contaminante a ser removido. Portanto, o tratamento distribuído de dois efluentes com contaminantes diferentes resultava em menor custo fixo e operacional por quantidade de massa de contaminante removida que o tratamento centralizado. Ao contrário, o tratamento distribuído de dois efluentes com o mesmo contaminante resultava em maior custo fixo e operacional por quantidade de massa de contaminante removida que o tratamento de efluente centralizado. Assim, a vazão de efluente e a quantidade de contaminante a serem tratadas podem ser utilizadas para determinar a localização do tratamento dentro da planta industrial.

WANG e SMITH (1994b) obtiveram a mesma meta de vazão de água e estrutura do sistema de tratamento distribuído de efluentes de TAKAMA *et al*. (1980) através de um método gráfico semelhante. Os autores seguiram as seguintes considerações: i) as diversas correntes disponíveis podem ser divididas e enviadas para diferentes operações de tratamento, sem misturá-las; ii) a vazão de água através do processo é constante; iii) o custo do tratamento é proporcional à vazão da corrente. Os autores utilizaram as mesmas equações de custo propostas por TAKAMA *et al.* (1980) para as unidades de tratamento. Para um contaminante e um tratamento, foi demonstrado que: a) a vazão de tratamento é igual ao total das vazões das correntes com concentração maior que a concentração *pinch* do processo mais uma parte da vazão da corrente com concentração igual à concentração *pinch* e, b) a concentração de entrada média no tratamento é a média das concentrações das correntes que vão ser tratadas. Dessa forma foi demonstrado que pode ser feita uma regeneração parcial da corrente ao invés de tratar toda a vazão de efluente gerada.

Para o caso de múltiplos contaminantes foi construída uma rede para cada contaminante. Depois foi utilizado um procedimento para compor uma única rede final. Foi apresentado o exemplo de uma refinaria de petróleo extraído de TAKAMA *et al*. (1980). Os custos para o tratamento centralizado e distribuído foram comparados. O tratamento distribuído forneceu o menor custo anual. Este método apresentado por WANG e SMITH (1994b), falhava na escolha do tratamento quando eram considerados mais de um destes, e também não determinava a vazão mínima em problemas com múltiplos contaminantes.

Assim, KUO e SMITH (1997) estenderam o método de WANG e SMITH (1994b) para casos de um contaminante e múltiplos tratamentos e para múltiplos contaminantes e tratamentos. Foi introduzido o conceito de degradação do efluente devido à mistura de correntes de diferentes qualidades. O conceito de degradação foi utilizado para fazer a seqüência dos processos de tratamento. A metodologia não pode ser aplicada a processos com muitas operações ou contaminantes. KUO e SMITH (1998a) aplicaram o método gráfico para regeneração de efluentes com reúso e com reciclo. A desvantagem do reciclo está no possível acúmulo de contaminantes não removidos na regeneração. No trabalho seguinte, KUO e SMITH (1998b) desenvolveram técnicas gráficas para síntese simultânea do processo com reúso de água e do sistema de tratamento final de efluentes.

Podem ser apontadas como desvantagens do método gráfico: i) incluir poucas restrições de projeto, ii) obter metas maiores do que as vazões mínimas para problemas com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos, iii) em problemas com um contaminante e múltiplos tratamentos se basear na quantidade de massa removida para fazer a seqüência das unidades de tratamento ao invés de considerar uma meta de concentração a ser atingida após o tratamento, reduzir a vazão de efluente tratada, e considerar a possibilidade de mistura de efluentes, iv) dada a seqüência e níveis de concentração máxima entre as unidades de tratamento considerar um contaminante chave para o projeto ser efetivo.

A seguir, serão apresentados trabalhos que utilizam métodos de programação matemática para resolução de problemas de síntese do tratamento distribuído de efluentes.

GALAN e GROSSMANN (1998) resolveram o problema de síntese de tratamento distribuído de efluentes através de programação matemática não linear (PNL) e não linear inteira mista (PNLIM) utilizando a linguagem GAMS. Foram considerados dois aspectos importantes: a possibilidade de mistura de correntes para atingir concentração viável de contaminante para tratamento e para ajustar a concentração de contaminantes para descarte em cursos de água. Foram resolvidos três exemplos e foram obtidos resultados iguais aos reportados na literatura. Finalmente, o método foi estendido para o uso de membranas (extração com solventes não dispersivos). O motivo é que neste tipo de processo a concentração de saída depende, além da concentração de entrada, da vazão das correntes. Este trabalho buscou incluir novos processos de tratamento considerando a sua eficiência e seu custo fixo. Foi observado também que a síntese de sistemas de tratamento de efluentes pode ser relacionada à síntese de processos de separação. Ainda assim o tratamento apesar de ser seqüenciado e localizado, não é selecionado.

ALVA-ARGÁEZ *et al*. (1998) desenvolveram metodologia que integra conceitos da tecnologia *pinch* junto com programação matemática não linear inteira mista para solução de problemas de minimização de efluentes. A superestrutura utilizada considerava reúso de água, regeneração para reúso, reciclo e tratamento de efluentes. Foi admitida concentração máxima de saída para todos contaminantes e concentração de saída zero para as unidades de tratamento. Apenas os contaminantes limitantes atingem a concentração máxima de saída, os demais contaminantes saem com concentração abaixo da máxima e não alteram o consumo de água na operação. A concentração zero para todos contaminantes na saída do tratamento tornou o problema linear. Foi resolvido o exemplo de uma refinaria com sete operações, perda de água e três unidades de tratamento com taxa de remoção fixa para cada contaminante.

LINNINGER e CHAKRABORTY (1999) desenvolveram um programa híbrido para seleção da técnica de tratamento centralizado de uma corrente de efluente aquosa, através de regras heurísticas para montagem da superestrutura. A otimização da superestrutura torna-se um programa linear e todas não linearidades são tratadas na geração da superestrutura. Resumidamente, a síntese consistiu em duas etapas: i) simulação do processo para gerar superestrutura com seqüência de tratamentos viáveis e ii) otimização da superestrutura, caracterizando o problema de síntese em simulação com otimização. O procedimento foi aplicado para síntese do sistema de tratamento de uma mistura de resíduos aquosos em um processo farmacêutico contendo seis contaminantes.

HUANG *et al*. (1999) utilizaram programação matemática para determinar a vazão de consumo ótimo de água incluindo o uso de sistemas de tratamento de efluentes em problemas de *optimal water usage and treatment network* (WUTN) proposto por EL-HALWAGI (1996). O modelo matemático incluiu equações de projeto para unidades de tratamentos de efluentes e para todas as unidades que utilizavam água de processo ou utilidades. Foi possível considerar múltiplos contaminantes e representar a rede com múltiplas fontes de água, múltiplos sumidouros de água, operações com perda de vazão de água e várias unidades de tratamento de efluentes diferentes e/ou repetidas. O procedimento foi aplicado a duas plantas petroquímicas de Taiwan e o melhor fluxograma foi escolhido com relação à menor vazão de consumo de água limpa, já que não foram analisados custos operacionais e custos fixos para instalação de equipamentos de tratamento de efluentes.

Nos trabalhos de GALAN e GROSSMANN (1998) e de HUANG *et al*. (1999) são considerados valores reais para as concentrações de saída de certos processos e unidades

de tratamentos. Foi concluído que, em alguns casos, certas unidades de tratamento poderiam ser modeladas melhor se as concentrações de saída fossem fixas, ao invés de cargas mássicas fixas ou taxas de remoção fixas. Segundo os autores, a síntese de tratamentos de efluentes aquosos envolve concentrações máximas na entrada e saída do tratamento e é a taxa de remoção que deve ser fixa e não a quantidade de massa transferida.

FREITAS *et al*. (2000) utilizaram regras heurísticas e sistemas especialistas para síntese do sistema de tratamento de efluentes. O método hierárquico (DOUGLAS, 1988) foi aplicado a quatro níveis de decisão: tratamento secundário, tratamento primário, pré-tratamento e tratamento terciário. Para cada uma destas etapas um sistema especialista foi construído. O método foi aplicado a três correntes de efluentes de uma indústria de couros onde o tratamento secundário já era conhecido. Apesar de ter selecionado os tratamentos segundo a aplicação de regras heurísticas, não foi fornecido um fluxograma de síntese ótimo, pois o tratamento de cada corrente foi considerado separadamente sem buscar a redução da vazão tratada.

BAGAJEVIWICZ (2000) apresenta uma revisão sobre procedimentos para projeto e *retrofit* de redes de água. Os métodos foram divididos em dois grupos: i) resolução de problemas de mínimo consumo de água e reúso de efluentes e ii) síntese da rede de tratamento de efluentes. Embora seja feita uma revisão de todos métodos existentes, o autor enfatiza que métodos de programação matemática poderiam fornecer soluções ótimas globais e importantes soluções sub-ótimas quando conceitos de projeto são empregados na construção do modelo.

TSAI e CHANG (2001) procuraram implementar melhorias no modelo desenvolvido por HUANG *et al.* (1999): i) integração mássica com a possibilidade de repetir unidades de processos para tratamento de efluentes; ii) obter vantagens da mistura e divisão de correntes. Para incluir as melhorias propostas, foram utilizados algoritmos genéticos (GA). O novo modelo matemático foi utilizado em dois exemplos. Nestes exemplos foi demonstrada a vantagem de incluir no projeto o uso de misturadores e unidades de tratamento de efluentes repetidas na síntese de *Water usage and treatment networks* (WUTNs). Foi reapresentado o exemplo de "retrofit" da refinaria de HUANG *et al*. (1999) com resultados semelhantes. Esses trabalhos não se preocuparam com a seleção do tratamento, mas somente com a síntese da rede localizando nesta os tratamentos já disponíveis na refinaria.

CAVIN *et al*. (2001) desenvolveram um modelo matemático para simular o sistema de tratamento final de efluentes com custo mínimo através da seleção das técnicas de

tratamento viáveis. São consideradas no modelo matemático as equações de custo das técnicas de tratamento viáveis. O procedimento foi aplicado a três exemplos da literatura e foi observado que pequenas variações em dados de composição de entrada e eficiência de separação resultavam em grandes diferenças no custo do sistema de tratamento, tornando alguns tratamentos tecnicamente inviáveis ou excedendo a concentração limite de emissão de contaminantes. O sistema incluiu a possibilidade de tratamento de efluentes líquidos, sólidos e gasosos. Os custos de cada tratamento foram calculados com base em dados de volume e composição das correntes e propriedade dos componentes. O sistema não previa o reúso de água, mas apenas a possibilidade de reciclar a matéria prima.

LINNINGER e CHAKRABORTY (2002) aplicaram o procedimento híbrido de síntese para processos em batelada. A etapa de geração da superestrutura através da programação matemática utilizou um banco de dados com informações sobre propriedades físicas dos componentes, metas ambientais e dados dos processos. A superestrutura gerada é otimizada quanto ao custo mínimo do tratamento e às medidas do impacto ambiental mensuradas como índice de poluição global e vetor de impacto ambiental global. O procedimento permitiu também a otimização simultânea da estrutura do sistema de tratamento com os parâmetros para recuperação de solvente. Este procedimento foi denominado método de síntese combinatório. A limitação deste método é focar apenas processos em batelada. O procedimento foi aplicado para síntese do sistema de regeneração e do tratamento final de efluentes de uma indústria farmacêutica. No trabalho seguinte (LINNINGER e CHAKRABORTY, 2003), o procedimento foi analisado quanto à variações na carga de resíduo gerada (análise de sensibilidade), admitindo a possibilidade de flexibilidade operacional. CHAKRABORTY *et al.* (2004) estenderam o trabalho para prever o investimento futuro em reatores e separadores. A limitação deste método é focar, em todos os trabalhos, o processo em batelada.

LEE e GROSSMANN (2003) resolveram a síntese do tratamento distribuído de efluentes através de otimização utilizando *non convex Generalized Disjunctive Program* (GDP). Foram resolvidos três exemplos de síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes. O primeiro exemplo de GALAN e GROSSMANN (1998) apresentou redução de 0,27% no custo anual total. O segundo exemplo foi adaptado do exemplo 1 do trabalho de HUANG *et al.* (1999) para tratamento distribuído de efluentes. Foram considerados apenas um contaminante e o custo com transporte/deslocamento de água (tubulações e bombeamento de água). O fluxograma obtido foi igual a um dos propostos por HUANG *et al*. (1999). O terceiro exemplo foi extraído de BAGAJEWICZ (2000) e também utilizou

apenas um contaminante. Foram minimizados o custo com água limpa e de transporte de fluido (água). O consumo de água limpa foi maior que o de BAGAJEWICZ (2000), mas com menor extensão de tubulações.

Segundo HERNÁNDEZ-SUÁREZ *et al*. (2004), os métodos de programação matemática também têm problemas para obtenção do projeto ótimo global devido a natureza não convergente do modelo matemático, podendo ser obtidas soluções ótimas locais ou pontos estacionários e a linearização de restrições não convexas que podem definir regiões não viáveis ou matrizes Hessianas que causam falhas na técnica de otimização local. Assim, para otimizar uma superestrutura através de modelos de programação não linear ou não linear inteira mista e contornar estes problemas, os autores propuseram decompor a superestrutura e utilizar otimização paramétrica para obter uma solução ótima global para síntese de redes de tratamentos distribuídos. A principal modificação proposta pelo método consistiu em repartir a região de busca e fazer o projeto simultâneo do conjunto de redes obtidas, utilizando programação não convexa em cada subproblema. Não foram considerados reciclo nem reúso de correntes. Foi observado que a complexidade do problema de síntese de tratamento distribuído aumenta com o número de unidades de tratamento disponíveis, mas não com o número de contaminantes ou de correntes de efluentes. O procedimento heurístico de otimização paramétrica foi aplicado a quatro exemplos. Embora seja determinada a localização mais apropriada para o tratamento (vazões e concentrações de correntes a serem tratadas), estes são previamente identificados.

CHANG e LI (2005) modificaram o modelo de programação não linear desenvolvido no trabalho de TSAI e CHANG (2001) para síntese de redes com mínimo consumo de água, incluindo a síntese do tratamento final de efluentes. O modelo incluiu: i) restrições para acúmulo de contaminantes quando utilizada a regeneração e reciclo de efluentes em uma operação, ii) a possibilidade de unidades de tratamento (regeneradores) em série e iii) a opção de diluir e misturar o efluente final da planta para reciclo. Foi também desenvolvido um método para gerar uma solução inicial para o problema. Na superestrutura foi permitido utilizar água limpa para diluir os efluentes das operações para reduzir concentração de contaminantes sem incluir unidade de tratamento e a possibilidade de reciclo na operação ou no tratamento para reduzir água de make-up. Entretanto algumas legislações ambientais vigentes não permitem utilizar água limpa para diluir efluentes, o que torna o fluxograma gerado inviável para aplicação em plantas reais.

CHANG e LI (2005) introduziram modificações no modelo de TSAI e CHANG (2001) como o uso de regras heurísticas para determinar as unidades de tratamento. O procedimento possibilitava considerar unidades de tratamento repetidas na superestrututra. O procedimento foi aplicado ao estudo de caso de uma refinaria apresentada no trabalho de KUO e SMITH (1998b) com 5 operações e três contaminantes. O procedimento também foi aplicado em um exemplo de TSAI e CHANG (2001) e em um exemplo de WANG e SMITH (1995). Primeiro, no estudo de caso da refinaria (KUO e SMITH (1998b)) e de TSAI e CHANG (2001) a síntese dos fluxogramas foram realizadas por inspeção. Depois ambos foram resolvidos por programação não linear. No exemplo de KUO e SMITH (1998b) foi determinado o número de técnicas de tratamento e o custo anual total foi reduzido de 71,6% em relação ao resultado original obtido por inspeção. No quarto exemplo, no fluxograma da refinaria TSAI e CHANG (2001), obteve-se uma redução de 22,7% comparado ao resultado original. No quinto exemplo foi resolvido um problema extraído de WANG e SMITH (1995). Foram consideradas fixas as vazões nas operações com ganho e perda, e apenas um contaminante: sólidos suspensos. O objetivo foi minimizar o consumo de água limpa através PNL, sendo obtido o resultado de 90,6 t/h. Foi considerada a possibilidade de reciclo local da vazão na operação para manter a vazão fixa. Sem o reciclo local a vazão de consumo de água limpa aumentaria para 93 t/h.

Até então a seleção do tratamento era restrita a dois ou três processos identificados para a solução do problema, ou seja, a seleção do tratamento consistia em fazer a combinação de dois ou três tratamentos com os respectivos contaminantes a fim de tratar a menor vazão de efluentes contendo a maior concentração de contaminantes, uma vez que para a maioria dos tratamentos isto implicaria em menor custo fixo e operacional. Com isso era determinada a localização adequada da regeneração, mas não a seqüência e seleção dos processos de regeneração.

ULLMER *et al*. (2005) consideraram que embora tenha sido obtido considerável progresso na solução de problemas através da programação matemática, estes requerem elevado tempo computacional quando são consideradas muitas operações, contaminantes e configurações de rede, além da necessidade de representar o problema de projeto real através do modelo matemático. Por outro lado, embora a abordagem heurística para fazer a seqüência de tratamentos de efluentes permita considerar detalhes de difícil implementação através de programação matemática, apenas algumas estruturas de rede para tratamento de efluentes são obtidas. Assim, os autores propuseram um procedimento híbrido que combina as duas propostas, métodos heurísticos e programação matemática não linear

inteira mista. Na primeira etapa deste procedimento foram utilizadas regras heurísticas (método hierárquico) para: i) análise do problema de síntese: identificar as operações que serão consideradas no problema de síntese; identificar as fontes de água de alta qualidade e seus custos; e, determinar fontes internas de água de processo; ii) identificar oportunidades de reúso e de regeneração com reúso dentro do processo comparando as concentrações de saída da fonte de água de processo com as concentrações de entrada de outras operações, considerando também a vazão; iii) seleção de processos de tratamento a partir das concentrações de entrada e taxas de remoção (eficiência) e comparação entre custo do tratamento e custo da água economizada (DOUGLAS, 1988); iv) definição da superestrutura.

Na segunda etapa foram utilizados métodos e modelos matemáticos para otimização da superestrutura e análise da solução final. O problema de otimização foi resolvido através do algoritmo de programação não linear inteira mista. Finalmente para análise foi utilizado o software de simulação Water Design Optimization (WADO). O procedimento foi aplicado ao estudo de caso de uma refinaria apresentado anteriormente nos trabalhos de HUANG *et al*. (1999), TSAI e CHANG (2001) e CHANG e LI (2005) sendo a rede de água obtida com vazão de descarte zero de efluente e economia de 4,91 milhões de dólares. Este trabalho demonstra a tendência atual em associar mais de uma metodologia para solução de problemas de síntese de processos. Foi observado também que a síntese do tratamento distribuído de efluentes deve ser associada à síntese de processos de separação e a síntese simultânea da rede de água da planta industrial. Além disso, foi constatado que os trabalhos mais recentes encontrados na literatura buscam a síntese simultânea da rede com o menor consumo de água através de reúso e regeneração com reúso, considerando também o tratamento final e distribuído de efluentes e a regeneração de correntes dentro do processo.

GUNARATNAM *et al*. (2005) propuseram a síntese completa do sistema de água, água de processo com reúso ou com reciclo e do sistema de tratamento final de efluentes, com base no modelo matemático desenvolvido por ALVA-ARGÁEZ (1999). O problema de modelagem matemática foi decomposto em duas etapas, sendo a primeira em programação linear inteira mista (PLIM) e programação linear (PL) e a segunda em programação não linear inteira mista (PNLIM), realizada através de *General Algebraic Modeling System* (GAMS) e resolvido através da OSL para PL e PLIM e através de DICOPT para o problema em PNLIM. As equações da função custo de investimento incluíram, além das unidades de tratamento, as tubulações e caixas de passagem, sendo

necessário determinar as distâncias geográficas para os tubos. O procedimento foi aplicado ao exemplo de refinaria apresentado em KUO (1996) e nos trabalhos de KUO e SMITH (1998b) e CHANG e LI (2005). No segundo e terceiro exemplos foi demonstrado que a metodologia proposta é versátil, podendo ser aplicada a problemas focando apenas a minimização de efluentes na planta ou então apenas para a síntese do sistema de tratamento final de efluentes, respectivamente. No problema de minimização do consumo de água com 4 operações e um contaminante, referente ao trabalho de WANG e SMITH (1994a), o mesmo resultado para o consumo mínimo de água limpa (90t/h) foi obtido com apenas uma iteração. No terceiro exemplo, extraído de WANG e SMITH (1994b), o sistema de tratamento distribuído de 3 correntes de efluentes com três contaminantes através de 4 unidades de tratamento foi otimizado obtendo-se um sistema de tratamento com custo anual total 7% menor que aquele obtido por WANG e SMITH (1994b) através do método gráfico desenvolvido pela análise da Tecnologia *Pinch* aplicada para síntese de redes de água.

KARUPPIAH e GROSSMANN (2006) apresentaram um programa de otimização para a síntese do sistema de tratamento de efluentes e minimização do consumo de água fresca simultaneamente. A superestrutura proposta incluiu as possibilidades de reúso de água entre processos, conectadas por separadores ou por divisores de correntes, o tratamento final distribuído de efluentes e reciclo do efluente final tratado. O sistema foi resolvido através de programação não linear. A otimização utilizou como critério para a função objetivo, o mínimo custo para a vazão de consumo de água limpa e de tratamento de efluentes. O procedimento foi demonstrado através de cinco exemplos, com a opção de selecionar a técnica para tratamento de cada efluente. O procedimento proposto é computacionalmente eficiente para solução de problemas de maior dimensão. Porém, em alguns casos, as concentrações máximas limites são violadas.

CASTRO *et al*. (2007) desenvolveram dois modelos não lineares contendo restrições não lineares referentes a dois termos lineares do produto entre duas variáveis contínuas: vazões e concentrações ou vazões e frações corte. Para solução do primeiro modelo, aplicado o método de otimização global BARON do GAMS. O segundo modelo foi resolvido através de programação linear conforme sugerido por GALAN e GROSSMANN (1998) após relaxamento das restrições não lineares.

Em um terceiro modelo a vazão total no sistema de tratamento ou em um subsistema de unidades de tratamento foi minimizada através de programação matemática, com a remoção de divisores da estrutura de processo. O resultado deste terceiro modelo foi

usado como solução inicial para os dois modelos não lineares. Conhecida a seqüência de tratamentos (eficiências), foram calculadas as concentrações de entrada máximas nas unidades de tratamento. A solução ótima global foi encontrada em nove exemplos utilizando o método CPLEX 9.1.2 de programação linear do GAMS e três métodos de otimização local programação não linear, GAMS/CONOPT 3, GAMS/MINOS 5.51 com resultados similares a solução global através de GAMS/BARON.

Conforme citados anteriormente HÚNGARO (2005) e MAGALHÃES (2005) avaliaram o tratamento centralizado e distribuído de efluentes. HÚNGARO (2005) desenvolveu um procedimento algorítmico heurístico para determinar as menores vazões de efluentes a serem tratadas. Foram consideradas como características limitantes dos tratamentos as concentrações máximas e vazões admitidas com objetivo de atender a taxa de remoção (eficiência) especificada. As taxas de remoção foram consideradas constantes. Foram necessários também dados de concentrações máximas para descarte. Os tratamentos foram selecionados pelo critério de maior eficiência de remoção ou pelo número de contaminantes que poderiam ser removidos. Porém, para selecionar tratamentos com eficiências próximas é necessário fazer estimativas de custo, o que não foi considerado em seu trabalho. Foi desenvolvido procedimento para um e múltiplos contaminantes, com e sem concentrações máximas de entrada nos tratamentos. A maior contribuição deste trabalho foi determinar a seqüência de tratamento para um conjunto de correntes de efluentes, a partir de dados de eficiência e concentração de entrada máxima do tratamento. Porém o trabalho não garante que o fluxograma gerado seja a solução ótima com menor custo. Para isso seria necessário fazer uma estimativa do custo anual total do sistema de tratamento em função da vazão da corrente de efluente tratada e da técnica de tratamento utilizada. O procedimento foi aplicado a quatro exemplos da literatura e um efluente real proveniente do laboratório de Bioprocessos da COPPE/UFRJ. Foi observado que o algoritmo obteve uma menor vazão para o tratamento distribuído que para o tratamento centralizado. Os resultados encontrados com o algoritmo desenvolvido por HÚNGARO (2005) foram iguais e em alguns casos superiores aos valores da literatura.

MAGALHÃES (2005) comparou o tratamento centralizado no final da planta com o tratamento distribuído de efluentes (regeneração) no Diagrama de Fontes de Água (DFA). Foram resolvidos três exemplos com eficiência de 90%, 98,79% e 100% para cada tipo de tratamento e considerando apenas um contaminante. A regeneração centralizada com reciclo total de efluentes apresentou o menor custo anual embora possa ocorrer acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração. Os custos foram

calculados em função da vazão de efluentes. Não pôde ser concluído, dentre as correntes de efluentes, quais deveriam ser regeneradas, e também não foi selecionado o processo de regeneração para o contaminante.

BANDYOPADHYAY *et al*.(2006) desenvolveram um algoritmo para síntese simultânea do sistema de tratamento distribuído de efluentes e do fluxograma com minimização de consumo de água considerando vazões fixas. Os autores argumentam que o procedimento seqüencial de síntese gera redes sub-ótimas. Assim a vazão mínima de efluentes é determinada simultaneamente com a vazão mínima de água através da primeira etapa do procedimento algorítmico. Entretanto não foi considerada a possibilidade de reúso ou de reciclo de efluentes. A segunda etapa do algoritmo determina as concentrações e vazões das correntes finais de efluente a serem tratadas de forma distribuída. A mínima vazão de efluente a ser tratada para atender a concentração de descarte e a eficiência do tratamento final de efluentes foram determinadas, porém a síntese do sistema de tratamento final de efluentes foi realizada de forma centralizada. BANDYPADHYAY *et al*. (2006) argumentam que a síntese dos sistemas de tratamento de efluentes e de rede de água deve ser realizada simultaneamente para atingir as mínimas vazões de água limpa e de efluente, porém seu algoritmo não considera a possibilidade de regeneração e reúso ou reciclo de efluentes dentro da planta (apenas máximo reuso).

Visando considerar a possibilidade de regeneração e reúso ou reciclo de efluentes dentro da planta e o tratamento final de efluentes, NG *et al*. (2007a) apresentaram um procedimento para identificação as correntes de efluentes para descarte final utilizando o procedimento gráfico do Diagrama *Pinch* para recuperação de matérias primas e o algoritmo de Análise de água em cascata. A identificação de efluentes é importante para selecionar aqueles que devem ser regenerados e os que devem ser descartados. No trabalho seguinte, NG *et al*. (2007b) é realizada a integração do processo com a regeneração e tratamento final de efluentes. Entretanto o procedimento toma como base vazões fixas ao invés de carga mássica fixa. Neste caso a carga mássica a ser removida é minimizada na regeneração e no tratamento final de efluentes. A meta para mínima vazão de efluente a ser tratado e mínimo número de unidades de tratamento são apresentados para sistemas de tratamento com concentração de saída fixas e sistemas com taxa de remoção (eficiência) fixas, respectivamente.

Visando a minimização simultânea da vazão de água regenerada e de água limpa, FENG *et al.* (2007) desenvolveram um procedimento gráfico para determinar a mínima vazão de água regenerada e a meta de concentração da água regenerada. A mínima vazão

de água regenerada e sua respectiva concentração de entrada no regenerador foram relacionadas com a forma geométrica da curva composta limite das concentrações da planta e com a concentração da água após a regeneração. A concentração ótima de entrada no regenerador não se baseou na concentração *pinch*.

Os trabalhos analisados apresentaram diversas propostas de metodologias para síntese simultânea do sistema de tratamento distribuído de efluentes e redes com menor consumo de água. O Diagrama de Fontes de Água (DFA), aplicado na síntese de redes de água no capítulo 2, não envolveu a síntese do sistema de tratamento final de efluentes. Dessa forma, o presente capítulo complementa o sistema hídrico desenvolvido nos capítulos anteriores, através da síntese da rede de tratamento de efluentes. Este capítulo é a segunda etapa da síntese do sistema hídrico da planta, referente neste caso ao sistema de tratamento final de efluentes. A primeira etapa envolveu a síntese da rede de operações da planta com mínimo consumo de água através da regeneração e reúso e regeneração e reciclo dentro da planta industrial.

O algoritmo proposto neste capítulo se baseia em intervalos de concentração, similar ao algoritmo Diagrama de Fontes de Água (DFA) de GOMES *et al*. (2007), para realizar a síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes. Embora vários artigos indiquem a realização da síntese simultânea do fluxograma com regeneração e reuso/reciclo de água e do sistema de tratamento final de efluentes, o algoritmo DFR é apresentado como uma segunda etapa após a síntese do fluxograma com regeneração e reuso/reciclo através do DFA.

4.3 O Método do Diagrama de Fontes de Rejeito (DFR)

Nesse item é apresentado o Método do Diagrama das Fontes de Rejeitos (DFR), cujo procedimento proposto é baseado no Método Diagrama de Fontes de Água (DFA) e em regras heurísticas extraídas de HÚNGARO (2005). O objetivo do DFR é a síntese de sistemas de tratamento distribuído de efluentes líquidos

O método DFR é algorítmico e apresentado aqui em forma de passos seqüenciais. Em primeiro lugar é focado o tratamento de correntes de efluentes com um contaminante através de uma única técnica de tratamento, depois são comentadas as modificações para situações como múltiplas técnicas de tratamento e múltiplos contaminantes, tratamentos em série e em paralelo, tratamentos com concentração de entrada máxima e com vazão

máxima. Para facilitar o entendimento do algoritmo e suas extensões são apresentados cinco exemplos.

4.3.1 Algoritmo do DFR para Um contaminante e Um Tratamento

O procedimento consiste na extensão do procedimento DFA de GOMES *et al.* (2007) para realizar a síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes. O objetivo do procedimento algorítmico é minimizar a vazão total de efluente tratada no Sistema de Tratamento Final de Efluentes gerando correntes intermediárias em condições de descarte. No DFR é determinada a menor vazão a ser tratada para este objetivo.

A seguir é apresentado o algoritmo DFR que está dividido em passos, cujas equações são semelhantes àquelas do capítulo 2 para o DFA.

Passo 1:

São identificados os efluentes aquosos que deverão ser tratados, obtendo-se os valores das concentrações do contaminante em cada corrente, a concentração de cada contaminante após tratamento, e a concentração de descarte. São obtidos também os valores das vazões dos efluentes.

A concentração do contaminante no efluente após o tratamento é calculada, e, se necessário, a vazão de mistura através de balanço de massa entre as correntes de efluentes.

A concentração de efluente tratado de cada corrente *i* (C^{e}_{ri}) é obtida através da concentração do efluente *i* reduzida da eficiência *(RR)* do regenerador, conforme a Eq. (4.1).

$$C^{e}_{ri} = C_{fj}\,(1 - RR_{j}) \qquad (4.1);$$

onde *RR* é a eficiência do tratamento para remoção do contaminante *j* e C_{fj} é a concentração final do contaminante *j* nas correntes de efluentes.

Se um dos efluentes após o tratamento apresentar concentração **menor** que a concentração de descarte, deve-se misturá-lo com efluente que apresente a maior concentração de contaminante. A concentração da mistura destes efluentes é calculada através da média ponderada de cada efluente com as respectivas vazões. A nova concentração da mistura desses dois efluentes deve ser incluída no DFR substituindo as concentrações de cada efluente da mistura. O objetivo dessa mistura é reduzir a maior

concentração de efluente do DFR, reduzindo a vazão de efluente a ser tratado. Com esta nova concentração é calculada a concentração de efluente tratado até atingir concentração menor que a concentração de descarte.

Com objetivo de tratar a mínima vazão, através de um único tratamento (ou tratamentos em série), procede-se ao cálculo da concentração de efluente tratado referente a cada corrente de efluente.

Para obter a menor vazão tratada e atender a concentração limite para descarte, as concentrações dos efluentes a serem tratados devem ser reduzidas utilizando a eficiência do tratamento até que as concentrações dos efluentes tratados sejam menores ou iguais à concentração de descarte. Para isso pode ser necessário utilizar tratamentos em série.

Os efluentes são representados no DFR em intervalos de concentração. O DFR é dividido em intervalos de concentração, limitados pela concentração de descarte do contaminante, definida como concentração para descarte ($C^{e}_{r,H,i}$), pela concentração do contaminante nos efluentes com concentrações iguais as de saída das operações ($C^{i}_{p,k,i}$) e pelas concentrações de efluentes tratados. As concentrações são colocadas em ordem crescente, definindo os intervalos de concentração. Os valores de concentração que definirão os limites dos intervalos serão dados por:

$$C' = C'_{ea} \cup C'_{ia} \qquad (4.2);$$

onde C'_{ia} são os valores de concentração de todas as correntes de efluentes da planta e C'_{ea} são os valores de concentração de todos efluentes após tratamento, inclusive a concentração de descarte.

Passo 2:

As correntes de efluentes são representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação, posicionada na concentração de descarte do contaminante em cursos de água; o destino corresponde à concentração de saída do efluente na planta (entrada para o tratamento). As vazões das correntes de efluentes, f_e, são escritas no lado esquerdo do diagrama.

Passo 3:

Com os valores das concentrações e vazão é calculada a quantidade de massa removida em cada corrente de efluente H em cada intervalo i (Δm_{Hi}) por:

$$\Delta m_{Hi} = f_H x(C_{fi} - C_{ii}) \qquad (4.3);$$

onde C_{fi} é a concentração do final do intervalo i, C_{ii} é a concentração inicial no intervalo i, f_H é a vazão mássica da corrente de efluente H, H = 1, …, N_{ef} e i = 1, …, N_i.

Passo 4:

Para calcular a vazão de efluente a ser tratado, o procedimento inicia-se no intervalo de menor concentração e duas regras devem ser satisfeitas:

Regra 1: Realizar o cálculo da vazão de efluente a ser tratado através de tratamento externo somente quando não houver efluente "interno" com concentração menor que a do efluente a ser tratado disponível para mistura. Na disponibilidade de efluente interno, usar preferencialmente o proveniente da mesma corrente.

Regra 2: Para uma determinada corrente de efluente, a vazão de efluente a ser tratado em um certo intervalo de concentração deve remover a quantidade de massa do respectivo intervalo.

A vazão de efluente H tratado pelo tratamento r_e (tratamento externo), no intervalo de concentração i, pode ser determinada pela equação apresentada a seguir.

$$f^e_{rHi} = \frac{\Delta m_{Hi} - \sum_{j=1}^{N_{fia},i} (f^i_{jHi} x[C_{fi} - C_{ij}]}{C_{fi} - C^e_r} \qquad (4.4);$$

onde C_{ij} é a concentração na qual o efluente interno j é usado no intervalo i, C^e_r a concentração do tratamento externo r_e, C_{fi} a concentração final do intervalo i e $N_{fi,}{}^i$ é o número de efluentes internos disponíveis no intervalo i. Pela ordem de cálculo, se houver utilização de efluente interno para mistura (um efluente interno para diluir outro efluente) no intervalo, os valores das respectivas vazões f^i_{rHi} são calculados antes do f^e_{rHi}. A vazão proveniente de um efluente interno do intervalo anterior que é reenviada para tratamento junto com um efluente no intervalo seguinte (reúso de mistura) é somada à vazão total enviada para tratamento no intervalo deste efluente. A vazão de efluente enviada para "reúso e mistura" com outro efluente no intervalo seguinte é excluída da vazão a ser tratada no intervalo anterior, para que não seja tratada em duplicidade.

Para mistura de efluentes internos:

$$f_{rHi}^{i} = \frac{\Delta m_{Hi} - \sum_{j=r-1}^{p} (f_{jHi}^{i} x[C_{fi} - C_{ij}]}{C_{fi} - C_{r}^{i}} \qquad (4.5).$$

onde f_{rHi}^{i} é a vazão de efluente interno.

Quando um efluente com tratamento externo deve ser misturado com um efluente interno, a vazão de efluente externo que complementa a exigência de remoção de uma determinada quantidade de contaminante da corrente é calculada por:

$$f_{rHi}^{e} = \frac{\Delta m_{ki} - (f_{jHi}^{i} x[C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_{r}^{e}} \qquad (4.6).$$

onde f_{rHi}^{e} é a vazão de efluente externo e f_{jHi}^{i} é a vazão de efluente interno disponível para o intervalo *i* e disponível dos intervalos anteriores.

Parte-se então para o cálculo da vazão tratada de cada corrente de efluente em cada intervalo de concentração. A vazão mínima de efluente tratado pelo tratamento externo r pode ser calculada por:

$$f_{r}^{e} = \sum_{H=1}^{N_{ef}} \sum_{i=1}^{N_{i}} f_{rHi}^{e} \qquad (4.7).$$

onde f_{r}^{e} é a vazão mínima de efluente tratado.

Passo 5:

Desenhar o fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes a partir do DFR. A síntese do fluxograma é iniciada a partir do intervalo de maior concentração no DFR. Na construção do fluxograma, a vazão de mistura (reúso) de efluente interno (reúso de efluente interno no DFR) é tratada apenas no efluente de maior concentração, sendo esta vazão excluída do tratamento no efluente de menor concentração para evitar o tratamento em duplicidade.

No fluxograma pode ser verificado se as vazões e concentrações satisfazem às restrições apresentadas na definição do problema. Caso a concentração de descarte não seja satisfeita, deve-se ajustar a vazão do efluente tratado.

Se a concentração obtida for inferior à concentração limite de descarte, pode-se reduzir a vazão de efluente a ser tratado (EFT). Se a concentração obtida for superior à

concentração limite de descarte, deve-se aumentar a vazão de efluente a ser tratado (EFT) e, se necessário, incluir outra etapa de tratamento no fluxograma.

O número de tratamentos em série *(n)* pode ser estimado pela Eq. (4.8).

$$n \geq \frac{\ln(C_{descarte} / C_{efluente})}{\ln(1 - RR)} \tag{4.8}$$

onde $C_{efluente}$ é a concentração de contaminante na corrente de efluente e $C_{descarte}$ a concentração de descarte do efluente final ou outra concentração desejada no balanço de massa na mistura de efluentes para descarte do efluente final e *RR* é a eficiência do tratamento a ser utilizado em série.

O motivo de utilizar tratamentos em série é disponibilizar concentração de efluente tratado menor ou igual a do descarte. A concentração de efluente a ser tratado para tratamentos em série é calculada várias vezes em relação à concentração do contaminante após o tratamento até que este atinja concentração inferior ao limite para descarte.

A partir do fluxograma final podem ser gerados fluxogramas vizinhos através da substituição de um tratamento. Se o problema apresentar dados econômicos para calcular o custo anual total, deve ser estimado o custo de cada fluxograma gerado para comparação.

No presente trabalho foram utilizados regeneradores para síntese de fluxogramas com mínimo consumo de água e menor vazão de efluentes conforme apresentado no capítulo 2. Os efluentes finais destes fluxogramas são os dados de entrada para síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes através do DFR. Outros exemplos abordam especificamente a síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes e também serão apresentados neste capítulo.

Assim, o algoritmo DFR para síntese do sistema de tratamento com um contaminante e uma técnica de tratamento está concluído.

4.3.1.1 – Exemplo do algoritmo DFR para Um contaminante e Um Tratamento

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta para um contaminante e um tratamento serão resolvidos dois exemplos cujos dados iniciais de concentração e vazão de efluentes foram extraídos de WANG e SMITH (1994).

Exemplo 1

Os dados de dois efluentes do primeiro exemplo são extraídos de WANG e SMITH (1994), porém são consideradas cinco eficiências diferentes para tratamento (99%, 98%, 90%, 80% e 60%), sem considerar concentração máxima de entrada e vazão máxima de entrada para o tratamento.

Os dados referentes à vazão e concentração do contaminante das correntes de efluentes do primeiro exemplo estão apresentados na Tabela 4.1. A concentração para descarte do contaminante é 10 ppm. O exemplo é resolvido para quatro eficiências do tratamento 99%, 98%, 90%, 80% e 60%.

Tabela 4.1 – Dados das correntes de efluentes

Efluente	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)
1	A	400	60
2	A	800	20

Considere a eficiência da técnica de tratamento igual a 99%.

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes com eficiência de 99%.

Passos 1, 2 e 3: Calcular as concentrações de efluentes tratados. Dividir o problema em intervalos de concentração, conforme mostra a Figura 4.1. Representar as correntes de efluentes no DFR e calcular a massa a ser removida em cada intervalo de concentração da Figura 4.1a.

Passo 4: As vazões são calculadas no DFR da Figura 4.1a.

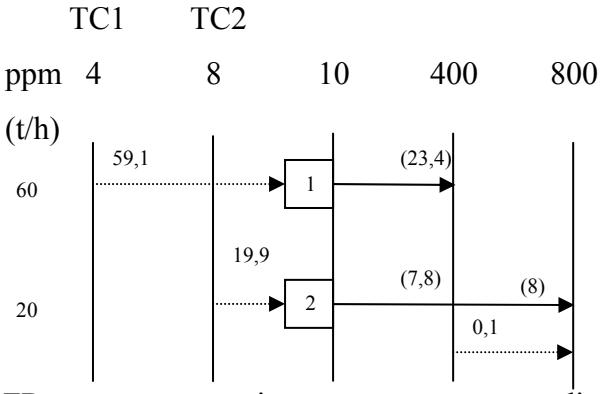


Figura 4.1a – DFR para um contaminante e um tratamento distribuído com eficiência de 99%.

Passo 5: Síntese do fluxograma com tratamento de 99% de eficiência. O fluxograma resultante está na Figura 4.2a.

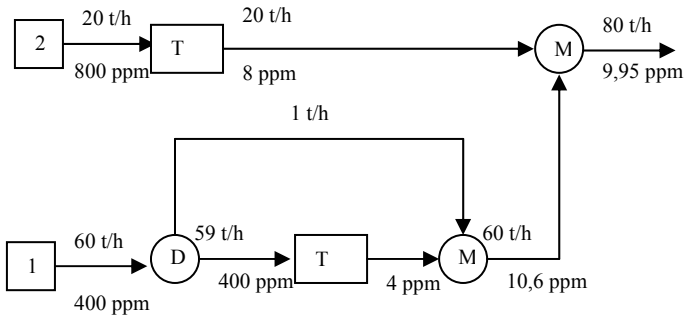


Figura 4.2a – Fluxograma para tratamento distribuído com 99% de eficiência.

A vazão tratada na Figura 4.2a foi de 79 t/h. As Figuras 4.1b e 4.2b mostram o DFR e o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes com eficiência de 99%, respectivamente.

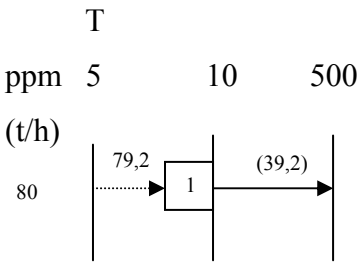


Figura 4.1b – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 99%.

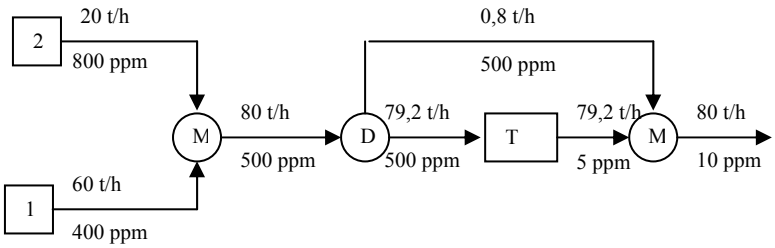


Figura 4.2b – Fluxograma para tratamento centralizado com 99% de eficiência.

A vazão de efluente tratado na Figura 4.2b foi de 79,2 t/h. A vazão de efluente tratada no tratamento centralizado foi maior que no tratamento distribuído.

Considere agora a eficiência do tratamento igual a 98%.

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes com eficiência de 98%.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, conforme mostra a Figura 4.1. Representar as correntes de efluentes no DFR e calcular a massa a ser removida em cada intervalo de concentração da Figura 4.3.

Passo 4: As vazões são calculadas no DFR da Figura 4.3.

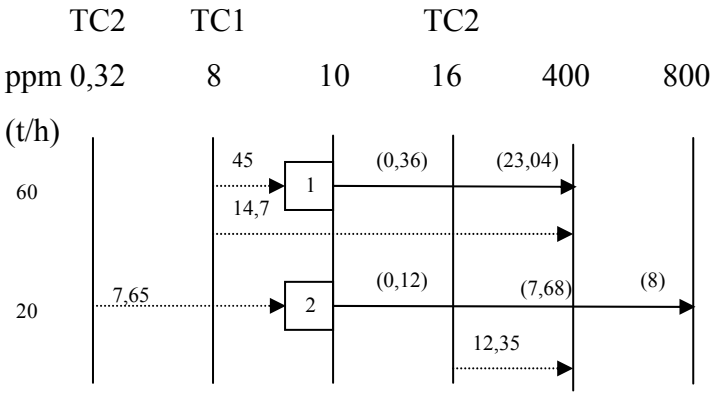


Figura 4.3 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 98%.

Passo 5: Síntese do fluxograma com tratamento de 98% de eficiência a partir do DFR da Figura 4.3. O fluxograma encontra-se na Figura 4.4.

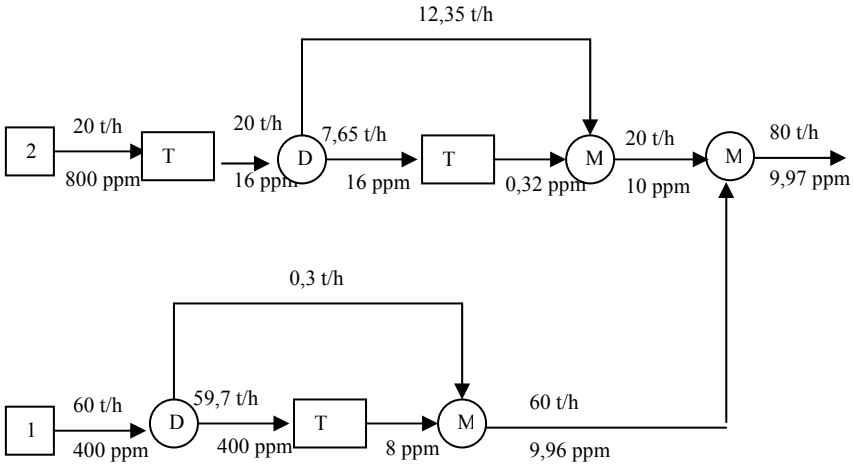


Figura 4.4 – Fluxograma para tratamento com 98% de eficiência.

Note que neste caso aparece o tratamento do efluente em série. A concentração de descarte pode ser ajustada para 10 ppm. A Figura 4.5 apresenta o fluxograma com redução da vazão de efluente 2 tratado de 7,65 t/h para 7,5 t/h e ajuste da concentração de descarte no misturador.

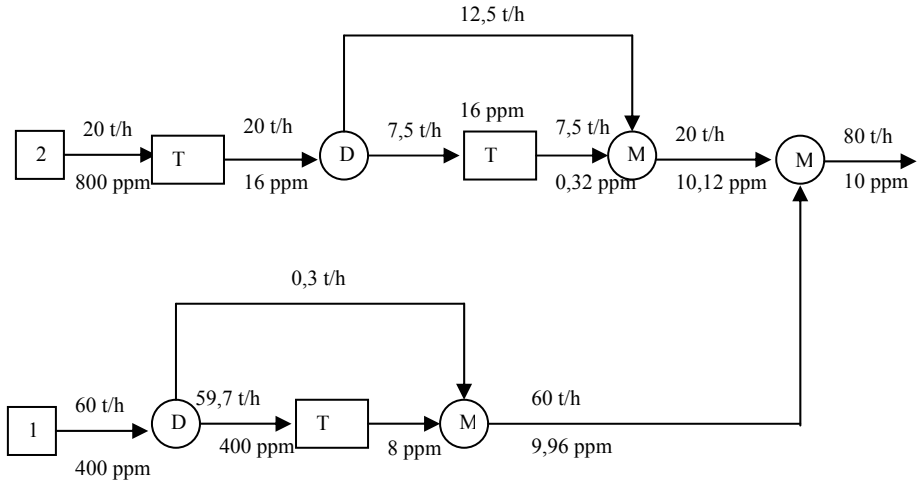


Figura 4.5 – Fluxograma para tratamento com 98% de eficiência e ajuste da concentração de descarte.

A vazão tratada na Figura 4.5 foi de 87,2 t/h. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o DFR e o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes com eficiência de 98% respectivamente.

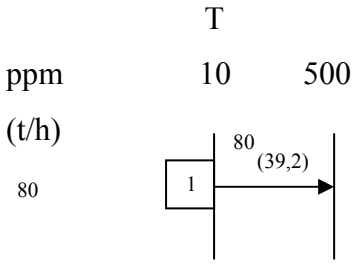


Figura 4.6 – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 98%.

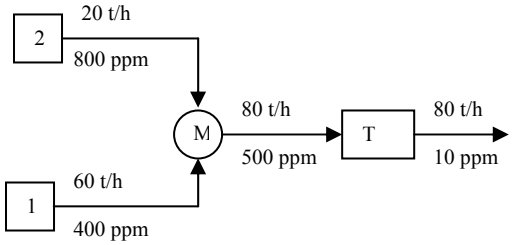


Figura 4.7 – Fluxograma para tratamento centralizado com eficiência de 98%.

A vazão de efluente tratado foi de 80 t/h.

Considere a eficiência da técnica de tratamento igual a 90%. Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência, conforme mostra a Figura 4.8a. Representar as correntes de efluentes no DFR e calcular a massa a ser removida em cada intervalo de concentração da Figura 4.8a. A concentração de descarte é 10 ppm. A eficiência da técnica de tratamento T é 90%.

Passo 4: As vazões de efluente a serem tratados foram calculadas no DFR da Figura 4.8a.

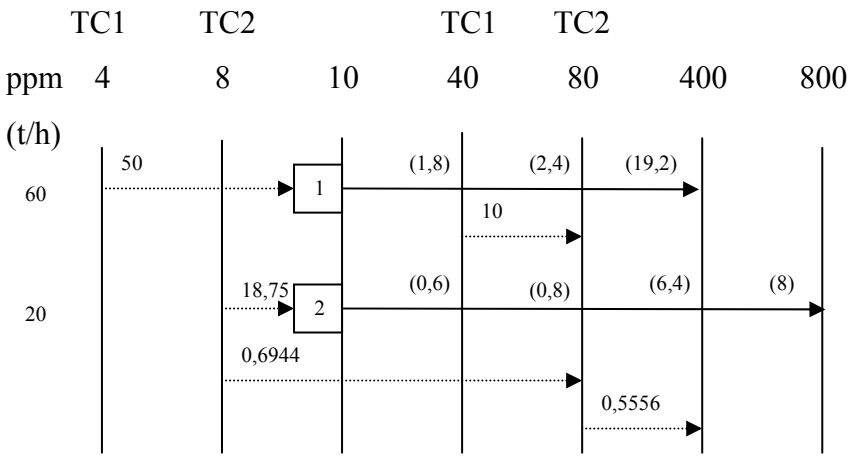


Figura 4.8a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 90%.

Passo 5: Síntese do fluxograma com tratamento de 90% de eficiência, conforme mostra a Figura 4.8b.

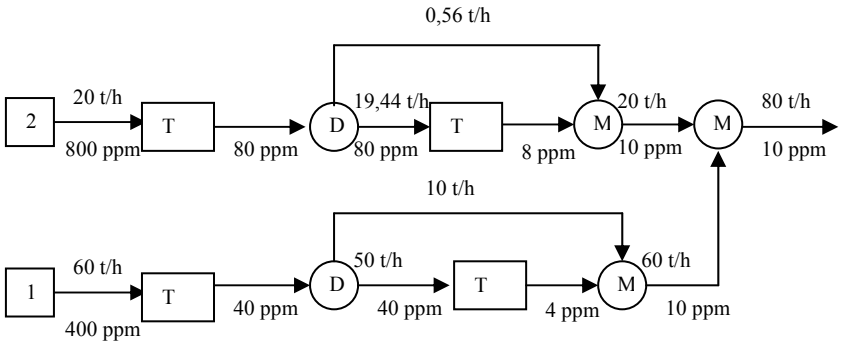


Figura 4.8b – Fluxograma para tratamento com 90% de eficiência.

A vazão tratada na Figura 4.8b foi de 149,4 t/h.

As Figuras 4.9a e 4.9b mostram o DFR e o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes com eficiência de 90% respectivamente.

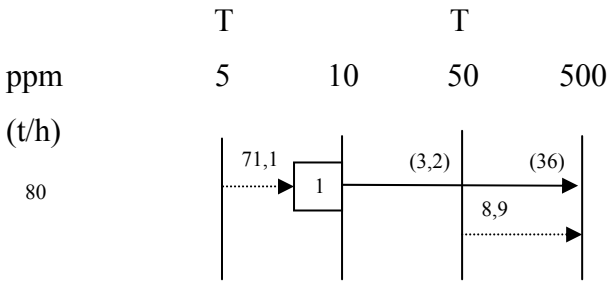


Figura 4.9a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 90%.

Passo 5: Síntese do fluxograma com tratamento de 90% de eficiência, conforme mostra a Figura 4.9b.

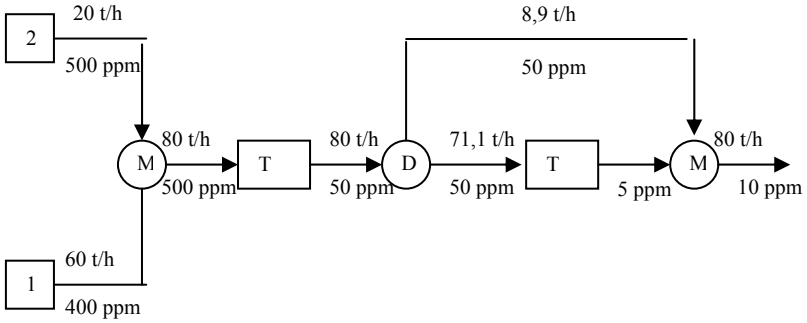


Figura 4.9b – Fluxograma para tratamento com 90% de eficiência.

A vazão de efluente tratado na Figura 4.9b foi de 151,1 t/h. Novamente a vazão de efluente tratada no fluxograma com tratamento centralizado foi maior que no tratamento distribuído.

Considere a eficiência da técnica de tratamento igual a 80%. Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência, conforme mostra a Figura 4.5a. Representar as correntes de efluentes no DFR e calcular a massa a ser removida em cada

intervalo de concentração da Figura 4.10a. A concentração de descarte é 10 ppm. A eficiência da técnica de tratamento T é 80%.

Passo 4: As vazões de efluente a serem tratados foram calculadas no DFR da Figura 4.10a.

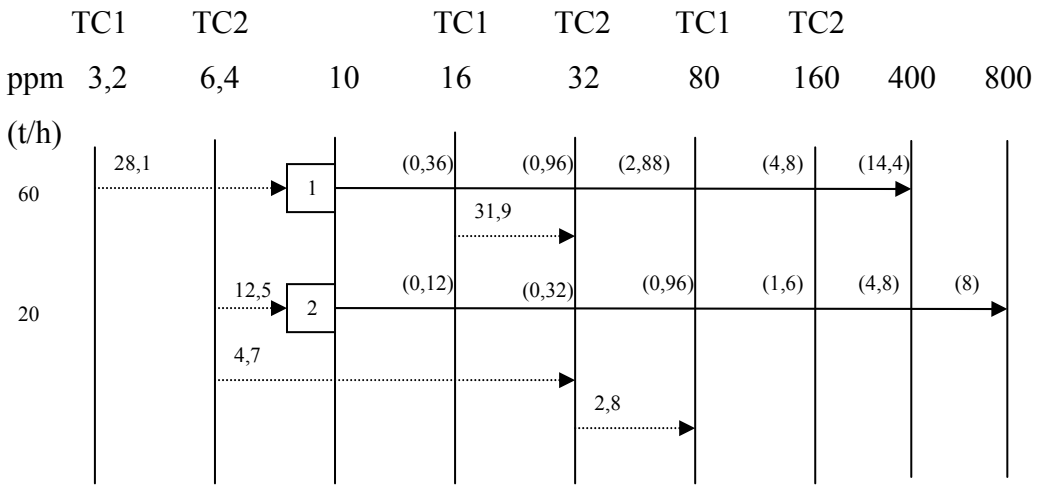


Figura 4.10a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%.

Passo 5: Síntese do fluxograma de tratamento com 80% de eficiência, conforme mostra a Figura 4.11a.

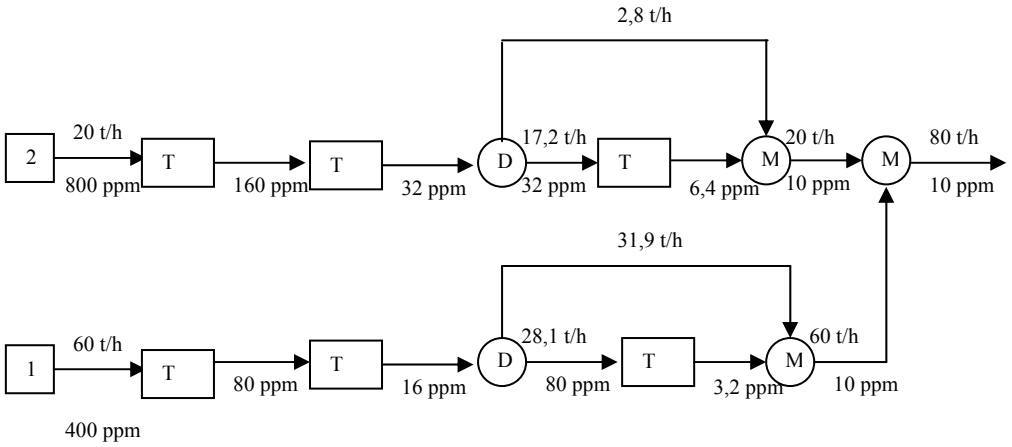


Figura 4.11a – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência.

A vazão tratada na Figura 4.11a foi de 205,3 t/h.

As Figuras 4.10b e 4.11b mostram o DFR e o fluxograma o tratamento centralizado de efluentes com eficiência de 80% respectivamente.

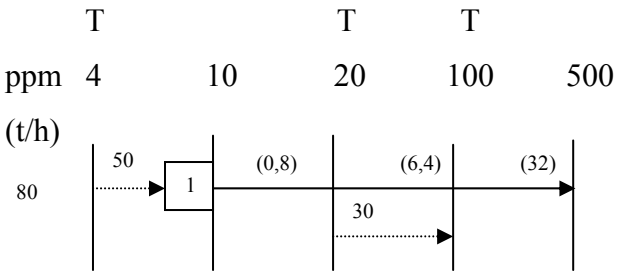


Figura 4.10b – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%.

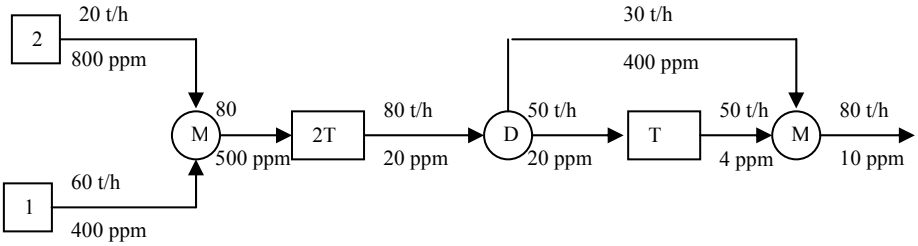


Figura 4.11b – Fluxograma para tratamento centralizado com 80% de eficiência.

A vazão de efluente tratado foi de 210 t/h.

Considere a eficiência do tratamento de 60%, conforme mostra Figura 4.12a.

Passos 1, 2, 3: A quantidade de intervalos de concentração é muito grande, sendo necessários diversos tratamentos em série. O tratamento em série foi aplicado até as concentrações dos efluentes serem menores que a concentração de descarte de 10 ppm. Para a corrente 2 (TC2) teríamos as concentrações de efluente tratado de: 320 128 51,2 20,48 8,19. Para a corrente 1 (TC1) teríamos as concentrações de efluente tratado de: 160 64 25,6 10,24 4,09, conforme mostra a Figura 4.12a.

Passo 4: DFR para tratamento com 60% de eficiência, conforme mostra a Figura 4.12a.

Passo 5: A Equação (4.8) foi aplicada para determinar o número de tratamentos em série na síntese do fluxograma. Para tratar o efluente 1 foram necessários cinco tratamentos em série e para tratar o efluente 2 também foram necessários cinco tratamentos em série, conforme mostra a Figura 4.13a. Note que o número de tratamentos em série aumentou com a redução da eficiência.

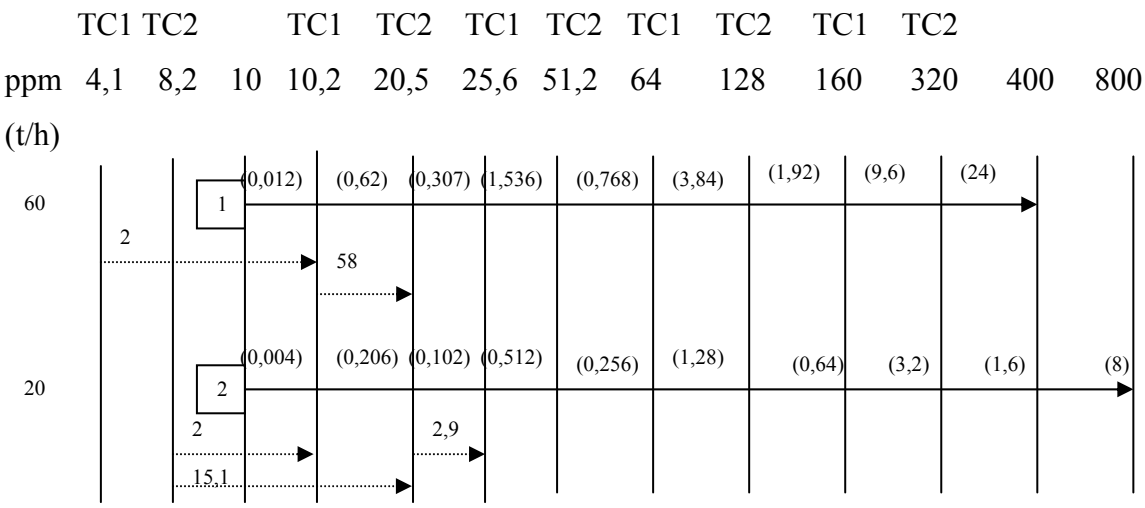


Figura 4.12a – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 60%.

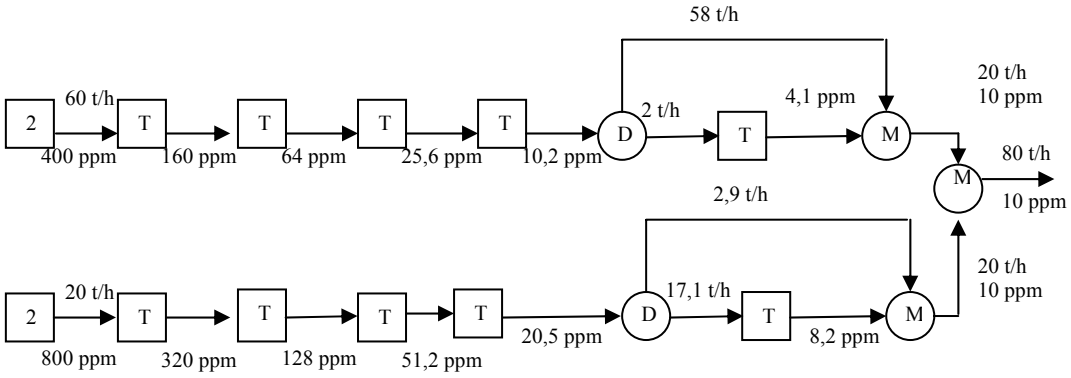


Figura 4.13a – Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 60%.

A vazão de efluente tratado na Figura 4.13a é de 339 t/h.

As Figuras 4.12b e 4.13b mostram o DFR e o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes com eficiência de 60% respectivamente.

A vazão de efluente tratado na Figura 4.13b é de 349,2 t/h.

Note que o fluxograma para o tratamento centralizado, embora apresente maior vazão de efluente tratado é mais simples e utiliza menor número de tratamentos. Então o sistema de tratamento de efluentes centralizado para um contamintante e apenas um tratamento parece ser mais vantajoso. Seria necessária uma avaliação econômica para determinar o fluxograma com menor custo anual total.

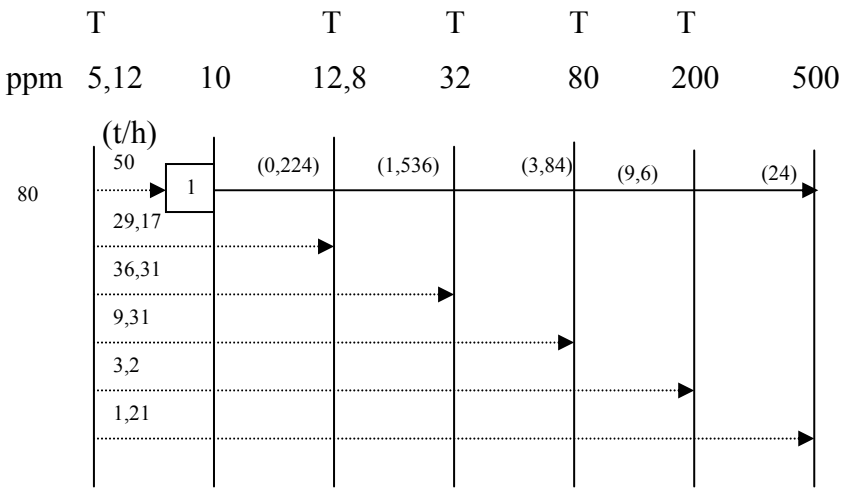


Figura 4.12b – DFR para um contaminante e um tratamento centralizado com eficiência de 60%.

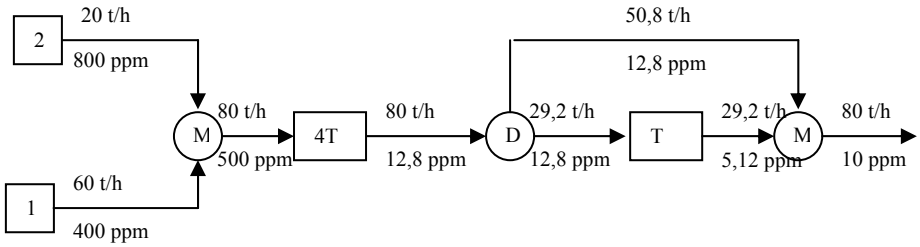


Figura 4.13b – Fluxograma para tratamento centralizado com 60% de eficiência.

A Tabela 4.2 mostra os resultados de vazão de efluente tratado com tratamento distribuído e centralizado em cada eficiência.

Tabela 4.2 – Vazão Total de efluente tratado para cada eficiência.

Eficiência (%)	60	80	90	98	99
Tratamento Distribuído (t/h)	339	205	149,4	87,2	79
Tratamento Centralizado (t/h)	349	210	151	80	79

A vazão de efluente tratado indicada na Tabela 4.2 refere-se à vazão total tratada no fluxograma. Note que o número de intervalos aumentou quando a eficiência diminuiu, e a vazão de efluente tratado aumentou. Para o cálculo do custo são utilizadas as vazões de efluente tratado em cada tratamento.

Para tratamentos com 60% e 40% de eficiência, sugere-se excluír os intervalos com concentração maior que a concentração de descarte. Neste caso o número de tratamentos em série para a síntese do fluxograma é calculado através da Eq. (4.8) e, se necessário, a concentração final obtida poderá ser ajustada conforme especificado para concentração de descarte. A vazão de efluente a ser tratado é igual com a vantagem da representação do DFR ser mais simples. Foi sugerido também que se a média ponderada das concentrações de efluentes tratados atingir valor inferior à concentração de descarte, mesmo que apenas uma das concentrações de efluente tratado esteja menor que a de descarte, seria condição suficiente para o cálculo das vazões no DFR. Neste caso uma das concentrações de efluente tratado para o cálculo do DFR é maior que a concentração de descarte. Assim, a vazão de efluente a ser tratada aumentou de 339 t/h para 367,3 t/h usando tratamento com eficiência de 60% e aumentou de 564,7 t/h para 625,6 t/h usando tratamento com eficiência de 40%. As vantagens das sugestões propostas são: a redução do número de intervalos facilita a representação e o cálculo das vazões do DFR, e, o uso da concentração média ponderada menor que a de descarte facilita a síntese do fluxograma final. Porém as vazões calculadas com a média ponderada das concentrações aumentaram o resultado da vazão de efluente a ser tratado.

Tratamentos com concentração de entrada máxima

Alguns tratamentos podem apresentar um limite de concentração de entrada máxima para o contaminante. Os efluentes com concentração maior que este limite não poderiam ser diretamente tratados. As vazões de mistura antes da síntese do DFR são aplicáveis quando na presença de efluente com concentração **menor que a de descarte** e quando na presença de tratamentos com concentração de entrada máxima. Neste caso, as vazões de mistura são calculadas quando o efluente apresenta concentração **maior que a concentração de entrada máxima do tratamento**.

Na síntese de sistemas de tratamentos de efluentes reais devem ser considerados limites de concentração de entrada máxima ($C_{rt,máx}$) de contaminantes nos tratamentos. Alguns tratamentos requerem pré-tratamento para reduzir a carga do contaminante a fim de não comprometer a sua eficiência, ou então, para evitar a interferência de remoção entre contaminantes. No caso de um tratamento apresentar concentração de entrada máxima, este é utilizado apenas para os efluentes que tenham concentração de contaminantes menores ou iguais que a concentração de entrada máxima no tratamento. A concentração de saída do tratamento é calculada somente a partir das correntes de efluentes que tenham

concentração de contaminantes menores que a concentração de entrada máxima nos tratamentos (efluentes tratáveis).

O efluente com concentração do contaminante maior que a(s) concentração(ões) de entrada máxima do(s) tratamento(s) (efluentes não tratáveis) deve ser misturado com outras correntes de efluentes de menor concentração. Para este efluente com concentração acima do limite máximo é calculada a vazão de mistura (diluição) até atingir uma concentração inferior ao limite máximo de entrada do tratamento. A vazão de mistura é calculada através do balanço de massa entre as correntes de efluentes de forma a atender a concentração de entrada máxima do tratamento, utilizando efluentes com concentrações menores que o limite máximo de concentração de entrada para o tratamento. Após a mistura, o efluente com concentração superior a concentração de entrada máxima terá sua vazão aumentada e concentração igual à de entrada máxima do tratamento. A vazão total é considerada como a nova vazão do efluente com a concentração ajustada para a concentração de entrada máxima do tratamento. A outra corrente de efluente terá apenas a sua vazão reduzida. Observe que a quantidade total de contaminante removida continuará a mesma.

Quando após a mistura o efluente ainda apresentar concentração superior à de entrada máxima no tratamento, deve ser incluído um pré-tratamento.

Se não houver efluente com concentração inferior à concentração de entrada máxima do tratamento, deve ser incluído um pré-tratamento ou então utilizar água limpa para ajustar a concentração do contaminante no efluente a ser tratado. Entretanto a prática de diluição de efluentes com água limpa não é autorizada por órgãos ambientais (NT 202R-10 - Norma Técnica da Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – FEEMA aprovada no decreto 11760 de 27/08/86 e deliberação CECA n.º 1007 de 04/12/86). A solução mais acertada é a inclusão de um pré-tratamento.

Para tratamentos com concentração de entrada máxima, a vazão de efluente com tratamento externo calculada pela equação (4.6) deve atender uma restrição em relação à concentração final do intervalo *(C_{fi})*:

$$C_{fi} < C_{rt,máx} \qquad (4.9).$$

onde C_{fi} é a concentração final do contaminante nas correntes de efluente e $C_{rt,máx}$ é a concentração de entrada no tratamento.

Com a eficiência fixa em 80%, o ***Exemplo 1*** foi resolvido considerando: i) **Concentração Máxima de Entrada** no tratamento igual a **600ppm** (onde apenas um efluente não é tratável) e ii) **Concentração Máxima de Entrada** no tratamento igual a **200ppm** no qual os dois efluentes não podem ser tratados.

Considerando Concentração Máxima de Entrada igual a 600ppm, o efluente 2 (800ppm) não poderá ser tratado. A concentração do efluente 2 precisa ser reduzida através da mistura com outro efluente (efluente 1) ou utilizando um pré tratamento. Como a concentração do efluente 1 (400ppm) é menor que a de entrada máxima no tratamento, o efluente 2 pode ser misturado com o efluente 1. A vazão de mistura é calculada através de balanço de massa entre as correntes misturadas.

$$600\ (20+f_1) = 800 \text{ x } 20 + 400\ f_1 \Rightarrow f_1 = 20 \text{ t/h} \qquad (4.9)$$

Como f_1 calculada é menor que f_1 real, a vazão do efluente 2 é aumentada para 40 t/h e a concentração reduzida para 600 ppm. A vazão do efluente 1 é reduzida para 40 t/h. A Figura 4.14 mostra o DFR onde os efluentes apresentam as novas vazões e a concentração do efluente 2 está reduzida para 600 ppm. A quantidade total de massa a ser removida nos dois efluentes foi mantida. A eficiência do tratamento é de 80%. As concentrações para descarte são 10 ppm.

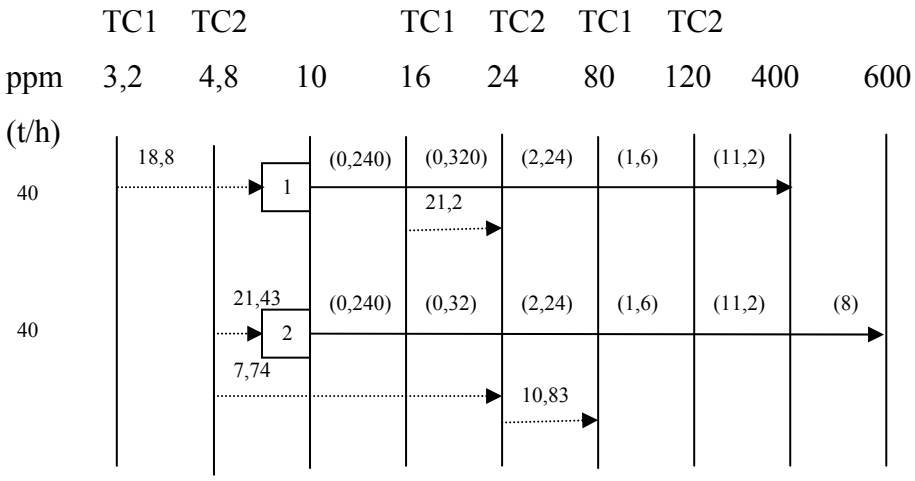


Figura 4.14 – DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 600 ppm e eficiência de 80%.

A Figura 4.15 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima e eficiência de 80%. O número de técnicas de tratamento em série foi calculado pela Eq. (4.8).

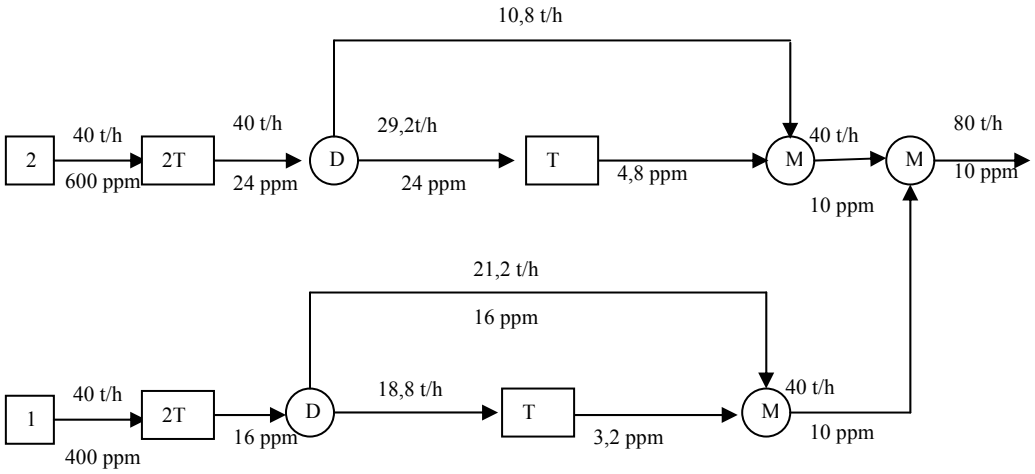


Figura 4.15 – Fluxograma para tratamento com concentração de entrada máxima de 600 ppm e 80% de eficiência.

A vazão tratada na Figura 4.15 é de 208 t/h. Ainda no Exemplo 1, considere que a concentração máxima de entrada do tratamento seja 200 ppm com eficiência de 80%. A concentração limite para descarte é 10 ppm. Neste caso ambos efluentes apresentam concentração maior que a concentração máxima de entrada. Para reduzir a concentração os efluentes devem ser misturados, e, se necessário, enviados para um pré-tratamento.

A concentração da mistura dos efluentes 1 e 2, com 80 t/h, é 500 ppm a qual é maior que a concentração máxima de entrada do tratamento (200ppm). Este efluente é enviado para um pré-tratamento para reduzir a concentração para 200ppm. A Figura 4.16 mostra o DFR para esta corrente de efluente tratado com a concentração reduzida para 200ppm.

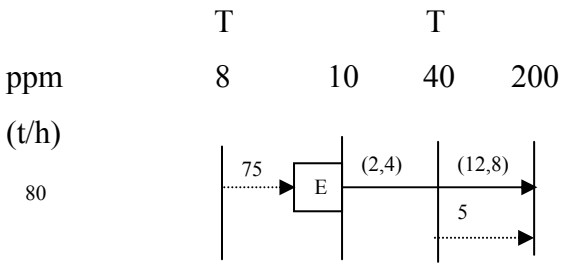


Figura 4.16 – DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 200 ppm e eficiência de 80%.

A Figura 4.17 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 200 ppm e eficiência de 80%.

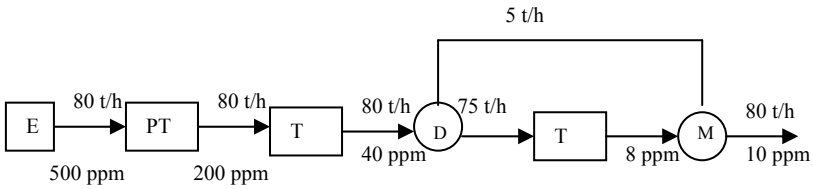


Figura 4.17 – Fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 200 ppm e eficiência de 80%.

Tratamento com Vazão de Entrada Máxima

Alguns tratamentos requerem vazão máxima de entrada. Nestes casos a vazão do efluente a ser tratado deve ser reduzida. A vazão total de efluente é dividida de acordo com a vazão máxima admitida no tratamento. Quando a vazão de efluente a ser tratado é superior à vazão limite de entrada no tratamento, é utilizada a configuração do sistema de tratamento de efluentes em paralelo. A concentração de efluente tratado em tratamentos em paralelo é calculada conforme a Equação (4.1).

A equalização é um pré-tratamento utilizado para ajustar a concentração, pH e a vazão do efluente a ser tratado. Na equalização pode ser realizada a mistura de efluentes para atingir a concentração de entrada máxima do tratamento ou para reduzir a vazão a ser tratada.

Após a equalização, pode ser realizado o tratamento simultâneo (tratamento em paralelo) de correntes de efluentes com vazões menores. Quando o tratamento apresenta concentração máxima de entrada a vazão pode ser reduzida em alguns casos, então quando as duas restrições são apresentadas, simultaneamente, primeiro a concentração de entrada máxima deve ser ajustada e depois, se necessário, a vazão de entrada máxima é ajustada. Quando os efluentes são misturados para ajustar a vazão, a concentração também é alterada.

Considere no Exemplo 1 que a **Vazão Máxima de Entrada** no tratamento com 80% de eficiência é de **40 t/h**, sem concentração máxima de entrada. A vazão do efluente 1 pode ser reduzida gerando dois efluentes com vazões de 40 t/h e 20 t/h e concentração de 400ppm, o terceiro efluente continua com 20 t/h e concentração de 800ppm. O DFR é mostrado na Figura 4.18a.

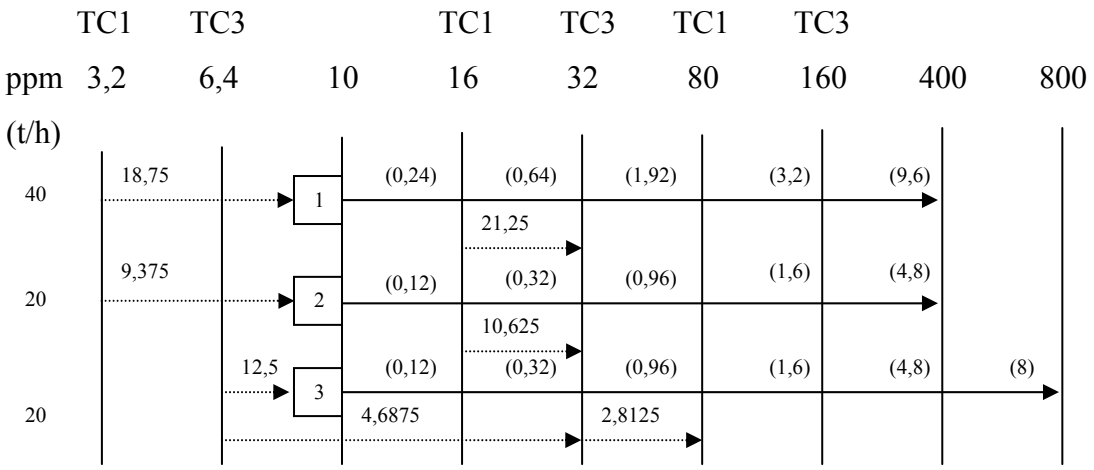


Figura 4.18a – DFR para tratamento com 80% de eficiência, sem concentração máxima de entrada e com vazão máxima de entrada de 40 t/h.

A Figura 4.18b mostra o fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada de 40t/h.

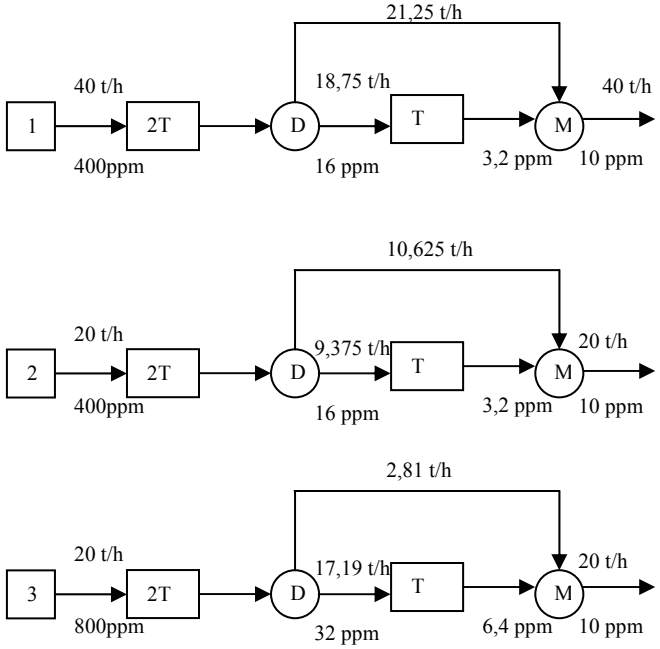


Figura 4.18b – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.

A vazão de efluente tratado na Figura 4.18b é de 205,3 t/h.

Considere no Exemplo 1 que a **Vazão Máxima de Entrada** no tratamento com 80% de eficiência é de **40 t/h**, e a **Concentração Máxima de Entrada** é de 200ppm. A vazão do efluente 1 pode ser reduzida através da mistura de duas correntes de efluentes,

gerando dois efluentes com vazão de 40 t/h e concentração de 500ppm. Os efluentes foram misturados (equalização) e a vazão total foi dividida em dois efluentes com 40t/h, conforme mostra a Figura 4.19a.

O balanço de massa para a mistura dos efluentes 1 e 2 é:

$$400 \times 60 + 800 \times 20 = 80\ C \Rightarrow C = 500 \text{ ppm} \qquad (4.10)$$

Note que a quantidade de contaminante a ser removida no efluente 1 é de (400-10) 60 = 23400 g/h e no efluente 2 de 15800 g/h. A quantidade total de contaminante a ser removida é 39.200 g/h.

Considerando dois efluentes de 40 t/h e concentração de 500 ppm para serem descartados com concentração igual a 10 ppm, a quantidade total de contaminante removida é mantida: (500 – 10) 40 = 19600 g/h, ou seja, 39.200 g/h.

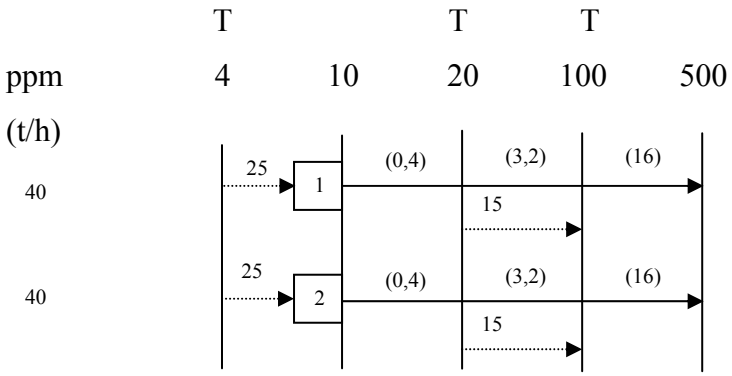


Figura 4.19a – DFR para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.

A Figura 4.19b mostra o fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada de 40 t/h e eficiência de 80%. O número de tratamentos em série para atingir concentração de descarte de 10 ppm é 2,4, ou seja, 3 tratamentos conforme a Eq. (4.8).

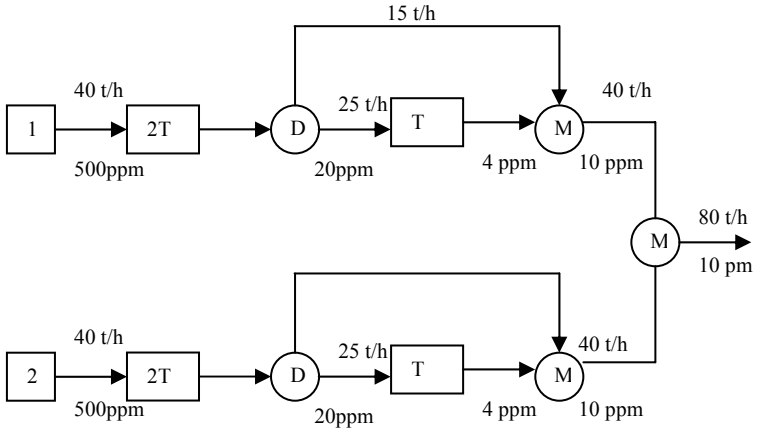


Figura 4.19b – Fluxograma para tratamento com 80% de eficiência, com concentração máxima de entrada de 200ppm e vazão máxima de entrada de 40 t/h.

A vazão total de efluente tratado na Figura 4.19b é de 130 t/h. Note que ao concentrar o efluente (mistura), a vazão de efluente a ser tratado foi reduzida.

Exemplo 2

O segundo exemplo, com três efluentes, também foi extraído do trabalho de WANG e SMITH (1994). Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta para um contaminante e um tratamento, o exemplo 2 foi resolvido considerando diversas situações: i) uma técnica de tratamento assumindo as eficiências de 99%, 80%, 70% e 50% a cada resolução do DFR, ii) um tratamento com eficiência de 80% e concentração máxima de entrada fixa em 100ppm, e iii) um tratamento com eficiência de 80% e vazão máxima de entrada fixa em 20 t/h.

Os dados das correntes de efluentes estão apresentados na Tabela 4.3, a qual contêm dados referentes à vazão e concentração do contaminante nas correntes de efluentes. A concentração de descarte do contaminante é de 20 ppm.

Tabela 4.3 – Dados das correntes de efluentes do Exemplo 2

Operação	C (ppm)	f(t/h)	Δm (kg/h)
1	400	40	15,2
2	100	30	2,4
3	30	20	0,2

A quantidade de massa removida (Δm) na Tabela 4.3 foi calculada em relação à concentração de descarte do efluente (20 ppm). É considerada a disponibilidade de apenas

uma técnica de tratamento com 99% de eficiência e sem concentração máxima de entrada. Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) são aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência, conforme mostra a Figura 4.13. Representar as correntes de efluentes no DFR e calcular a massa a ser removida em cada intervalo de concentração (Eq.(4.3)) da Figura 4.20. A concentração de descarte é de 20 ppm. A eficiência da técnica de tratamento T é 99%. Para cada efluente é calculada a concentração de contaminante na saída do regenerador usando a Eq. (4.1). Foram geradas três correntes de efluentes tratados com 0,3 ppm, 1 ppm e 4 ppm, conforme mostra a Figura 4.20.

Passo 4: As vazões de efluente tratado são calculadas em cada intervalo seguindo as Eqs. (4.4), (4.5) e (4.6), conforme mostra a Figura 4.20.

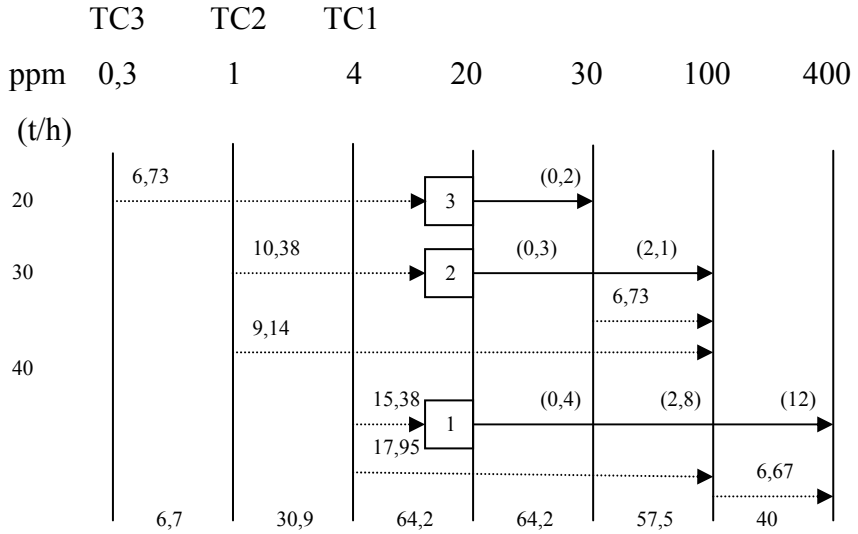


Figura 4.20 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%

Passo 6: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura 4.21. A síntese do fluxograma é iniciada no intervalo de maior concentração em direção ao de menor concentração para que haja prioridade de tratamento das correntes com maior carga total ou maior concentração de saída.

Iniciando a síntese pelo intervalo de maior concentração, na operação 1, são tratados 40 t/h de efluente.

Na operação 2 é descontada a vazão de 6,67 t/h de efluente que já foi tratada na operação 1. A vazão de efluente a ser tratada na operação 2 é de 19,58 t/h.

Na operação 3 a vazão de efluente tratada é de zero.

A Figura 4.14 mostra o fluxograma para o tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento.

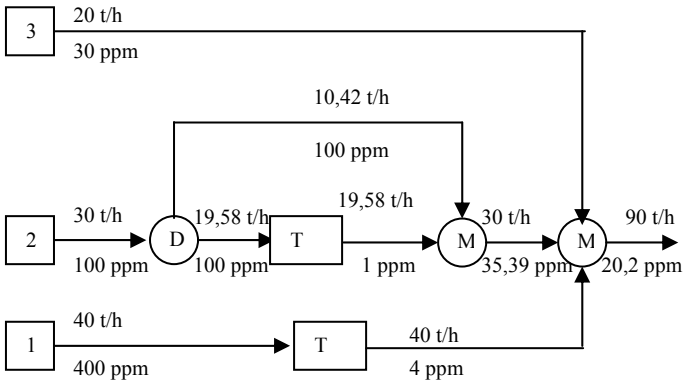


Figura 4.21 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.

Note que a concentração de descarte tem um valor máximo de 20 ppm. Como a concentração de descarte é maior que 20 ppm, pode-se ajustar a vazão na operação 2. A Figura 4.22 mostra o fluxograma com ajustes da vazão tratada na operação 2 e da concentração de descarte para 20 ppm através balanço de massa nos misturadores.

Balanço de massa no misturador externo para 20 ppm no descarte.

$$90x20 = 20x30 + 40x4 + 30 \times C \rightarrow C = 34{,}67 \text{ ppm}$$

Balanço de massa no misturador interno para C = 34,67 ppm

$$30 \times C = 100\,R + 1\,T \Rightarrow R = 10{,}2 \text{ t/h} \text{ e } T = 19{,}8 \text{ t/h} \qquad (4.11)$$
$$R + T = 30$$

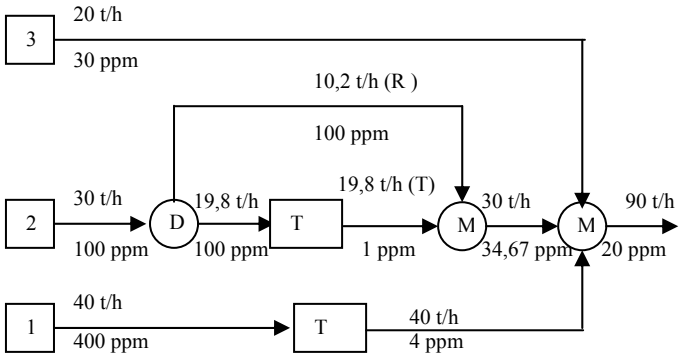


Figura 4.22 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.

A Figura 4.23 mostra o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes com tratamento com eficiência de 99%.

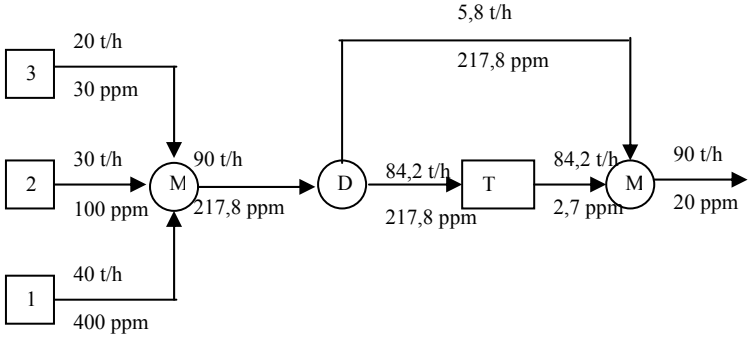


Figura 4.23 - Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%.

A vazão tratada no fluxograma da Figura 4.22 é de 59,8 t/h. O tratamento centralizado na Figura 4.23 apresentou vazão de efluente tratado de 84,2 t/h. O procedimento aqui proposto é mais rápido e de fácil visualização da síntese do fluxograma. O procedimento proposto reduziu a vazão tratada de 84,2 t/h no tratamento centralizado (Figura 4.16) para 59,8 t/h através tratamento distribuído de efluentes no DFR. Entretanto o distribuído utilizou mais um tratamento. A Tabela 4.4 mostra os resultados encontrados na literatura para este exemplo. O procedimento apresentou resultado para vazão de efluente tratada igual aos de Wang e Smith (1994), Galan e Grossmann (1994) e Húngaro (2005).

Tabela 4.4 – Resultados do problema para um contaminante e um tratamento com eficiência de 99%

Trabalhos de literatura	Vazão de efluente tratada (t/h)
Centralizado com by-pass	84,2
Wang e Smith (1994)	60
Galan e Grossmann (1994)	58,4 (PL) e 59,8 (PNL)
Húngaro (2005)	61
Figura 4.4 (DFR)	59,8

Este exemplo não apresenta dados para avaliação econômica, o objetivo é a síntese com mínima vazão de efluente tratada.

Considere que a eficiência do tratamento é 80%. Se a eficiência do tratamento for 80% as concentrações de cada efluente tratado seriam de 6 ppm para o efluente 3, 20 ppm para o efluente 2 e 80 ppm para o efluente 1. A concentração do efluente 1 após tratamento é maior que a concentração de descarte sendo necessário mais um intervalo de concentração gerado a partir de 80 ppm para o efluente 1, ou seja, 16 ppm. A Figura 4.24 mostra o DFR para o tratamento distribuído do efluente com eficiência de 80%.

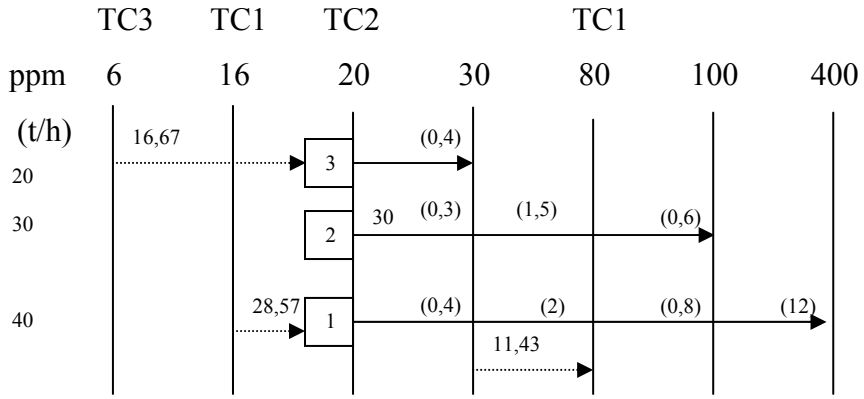


Figura 4.24 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80%

A Figura 4.25 mostra o fluxograma gerado para eficiência de 80%.

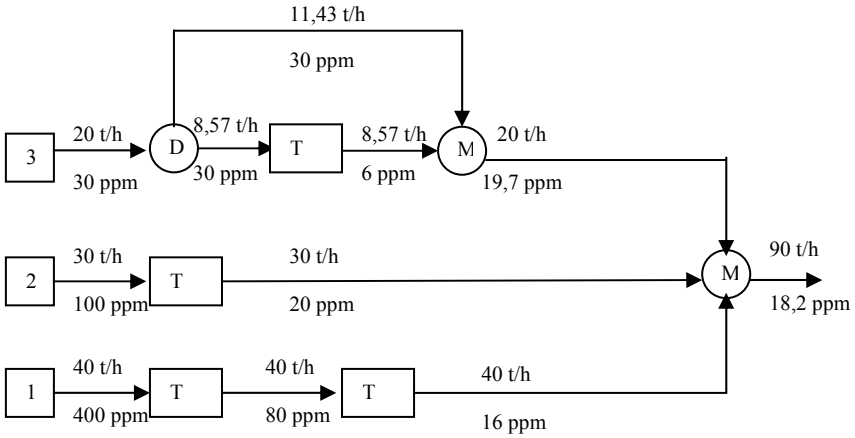


Figura 4.25 - Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% com ajuste de vazões.

Note que a vazão de descarte deve ser de 20 ppm. Isto significa que a vazão tratada deve ser ajustada na corrente de efluente 3. A Figura 4.26 mostra o fluxograma com ajustes da vazão tratada na corrente 3, e para concentração de descarte para 20 ppm através balanço de massa nos misturadores.

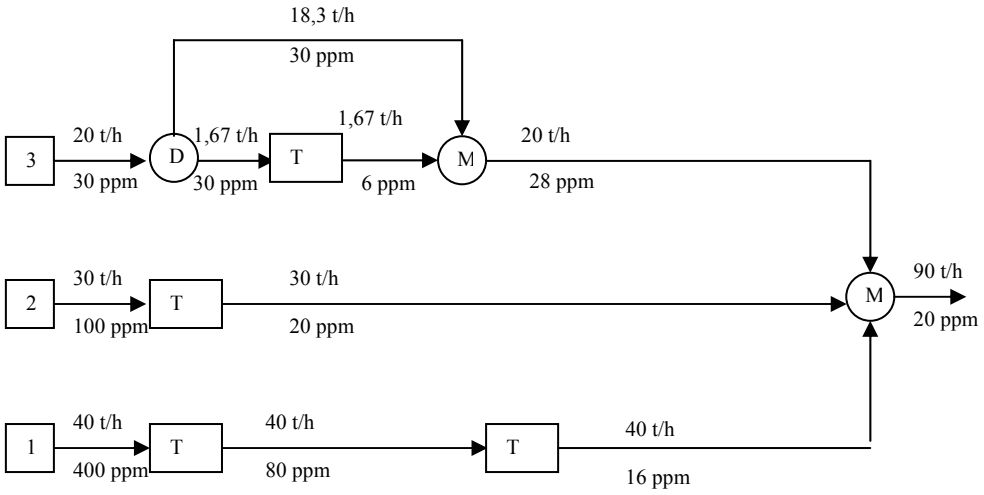


Figura 4.26 - Fluxograma para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% com ajuste de vazões.

A vazão total de efluentes tratados na Figura 4.26 é de 111,67 t/h ((1,67 +30 + 40 +40) t/h).

Se a eficiência do tratamento for 70% as concentrações de cada efluente tratado seriam 9 ppm para o efluente 3, 30 ppm para o efluente 2 e 120 ppm para o efluente 1. A concentração do efluente 1 após tratamento é maior que a concentração de descarte sendo necessário mais um intervalo de concentração gerado a partir de 120 ppm para o efluente 1, ou seja, 36 ppm seguido de 10,8 ppm. A Figura 4.27 mostra o DFR para o tratamento distribuído do efluente com tratamento de eficiência de 70% (passo 5).

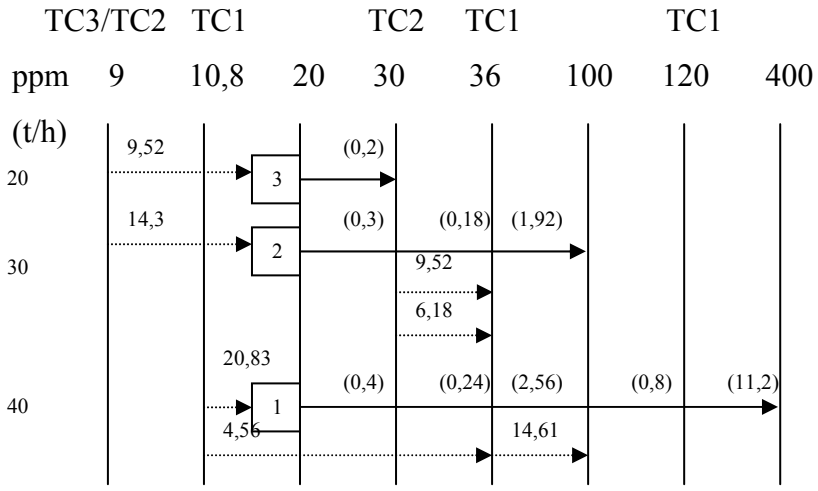


Figura 4.27 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.

O tratamento com eficiência de 70% foi utilizado em série com objetivo de atingir uma concentração de efluente tratado menor ou igual a 20 ppm. O número de tratamentos em série calculado pela Eq (4.8) é determinado considerando que o efluente tratado deve atingir uma concentração menor ou igual à concentração de descarte (20ppm), sendo maior ou igual a 2,5, ou seja, três tratamentos para o efluente 1.

A Figura 4.28 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento (passo 6), considerando a eficiência igual a 70% para o tratamento. No efluente 2 a vazão tratada no intervalo entre 30 e 36 ppm foi acrescida de 9,52 t/h com um total de 23,82 t/h de efluente tratado. A finalidade foi excluir o tratamento do efluente 3 cuja vazão era de 9,52 t/h com a mesma concentração de entrada no tratamento (30ppm) deste intervalo.

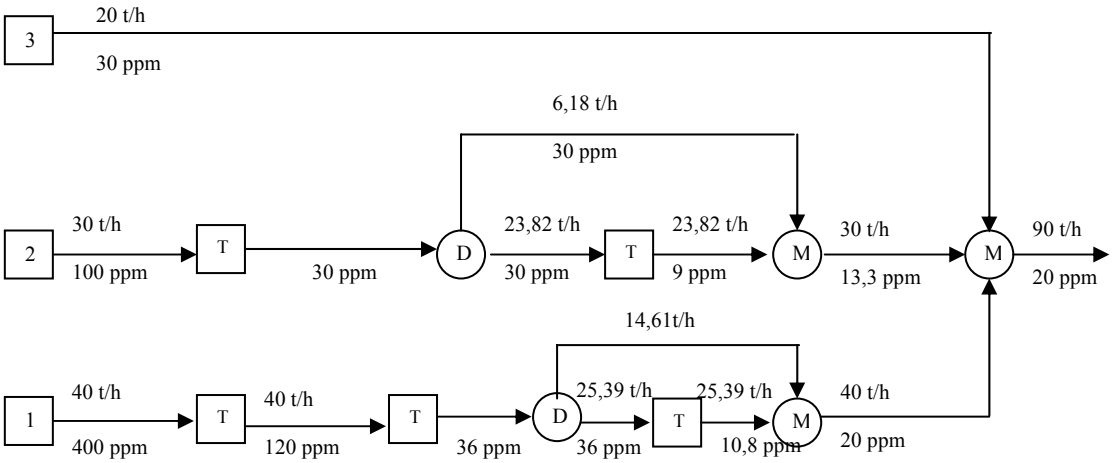


Figura 4.28 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.

Caso não houvesse o acréscimo de 9,52 t/h de efluente a ser tratado na corrente 2, o fluxograma precisaria de um ajuste na concentração de descarte conforme mostra a Figura 4.29.

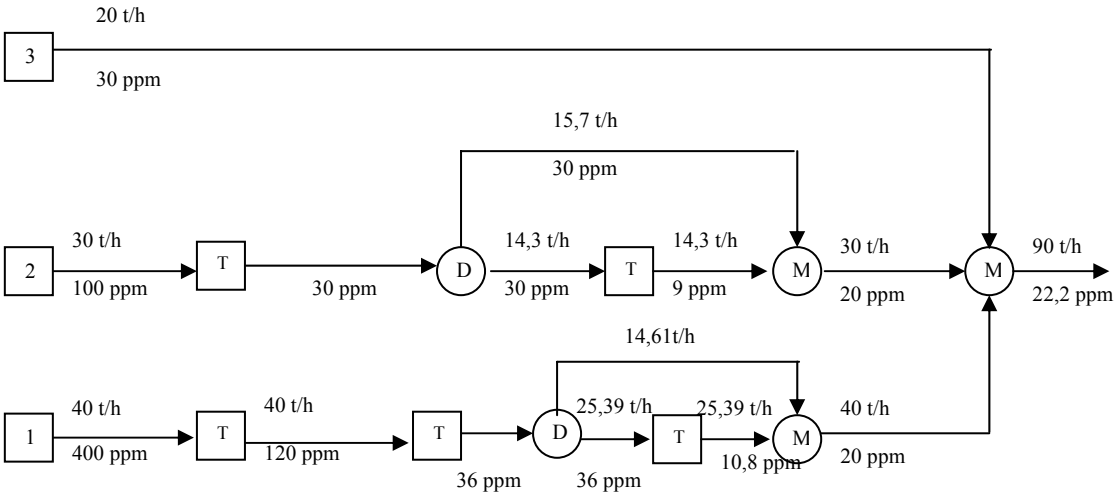


Figura 4.29 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 70%.

Se a eficiência do tratamento for 50% as concentrações de cada efluente tratado serão 25ppm e 15 ppm para o efluente 3, 50 ppm, 25 ppm e 12,5 ppm para o efluente 2 e 200 ppm, 100ppm, 50ppm, 25ppm e 12,5ppm para o efluente 1. A Figura 4.30 mostra o

DFR para o tratamento distribuído do efluente com tratamento de eficiência de 50% (passo 5).

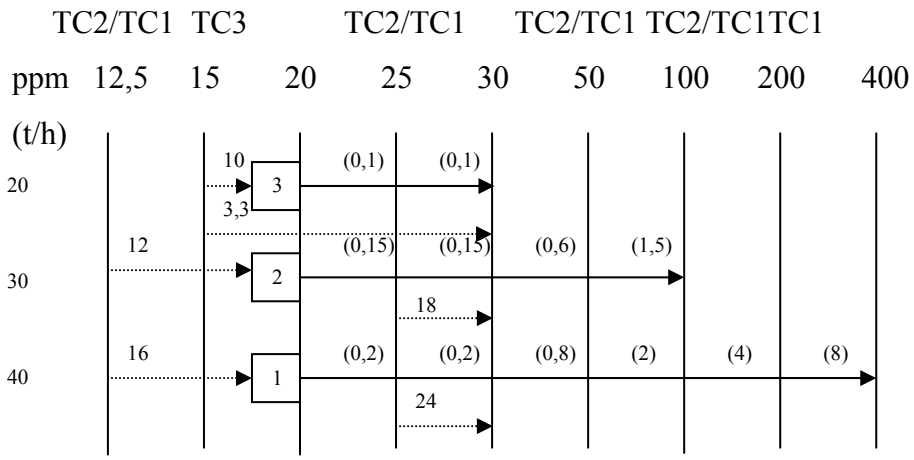


Figura 4.30 – DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 50% para cada corrente de efluente.

O tratamento com eficiência de 50% foi utilizado em série com objetivo de atingir uma concentração de efluente tratado menor ou igual a 20 ppm. O número de tratamentos em serie é determinado considerando que o efluente tratado deve atingir uma concentração igual à 12,5 ppm para o efluente 1 e 2 ou então a concentração de descarte (20ppm).

A Figura 4.31 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento (passo 6), considerando a eficiência igual a 50% para o tratamento. A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.31 é de 261,3 t/h.

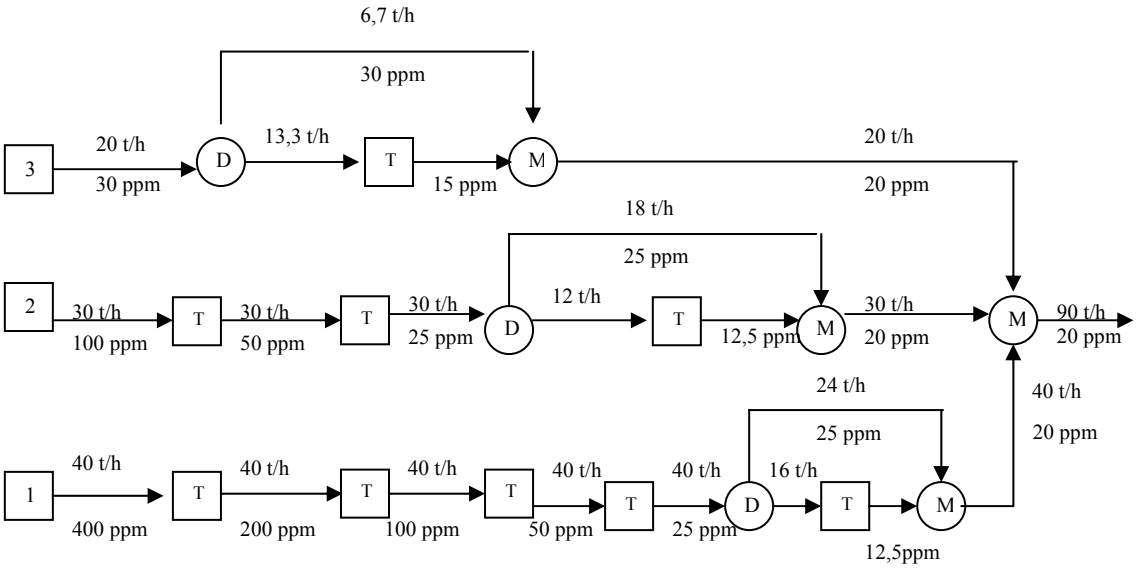


Figura 4.31 - Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e um tratamento com eficiência de 50%.

Tratamento com concentração de entrada máxima

Alguns tratamentos têm concentração de entrada máxima. Considerando no Exemplo 2 que o tratamento tem concentração máxima de entrada de 100 ppm, o efluente 1 (400 ppm) não poderá ser tratado. O efluente 1 precisa ser misturado com o efluente 2 ou 3 para ter a concentração reduzida. O cálculo da vazão de mistura é realizado através do balanço de massa entre as correntes de efluentes a serem tratadas. O efluente 3 com concentração de 30 ppm é misturado ao efluente 1 sendo obtida uma corrente de 60 t/h com concentração de 276,7 ppm. Para reduzir a concentração da mistura de efluentes 1 e 3 será necessário um pré tratamento com eficiência de 64%.

Outra opção é não misturar os efluentes e incluir um pré-tratamento apenas para o efluente 1 com eficiência de 75%, para reduzir a concentração de 400 ppm para 100 ppm. A vantagem é que a vazão de efluente para o pré-tratamento seria menor (40t/h). Considerando a utilização deste pré-tratamento (PT) com 75%, o DFR é construído com a concentração do efluente 1 em 100 ppm, conforme mostra a Figura 4.32. Observe que a quantidade de massa a ser removida no efluente 1 foi reduzida em 75% no pré-tratamento (PT), o que corresponde a 12 kg/h. A vazão a ser tratada do efluente 1 é mantida igual a 40 t/h.

A Figura 4.32 apresenta o DFR para o Exemplo 2 com três efluentes e um tratamento com eficiência de 80%, considerando a hipótese do pré-tratamento com 75% de eficiência na corrente 1.

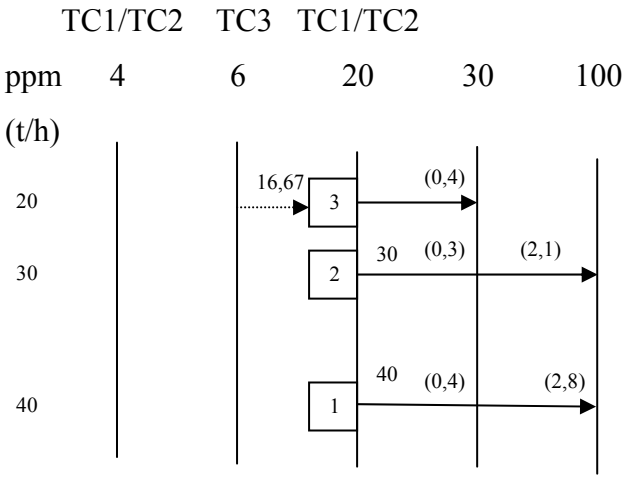


Figura 4.32 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.

A síntese do fluxograma inicia pelo efluente no último intervalo de concentração, efluente 1. O efluente 1 (40t/h) passa antecipadamente por um pré tratamento com 75% de eficiência, reduzindo sua concentração para 100ppm. Depois o efluente 1 segue para tratamento com 80 % de eficiência atingindo 10 ppm. O número de tratamentos em série a serem utilizados para tratar o efluente 2 até a concentração menor que a concentração de descarte (20ppm) é calculado pela Eq. (4.8).

A Figura 4.33 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100 ppm e eficiência de 80%.

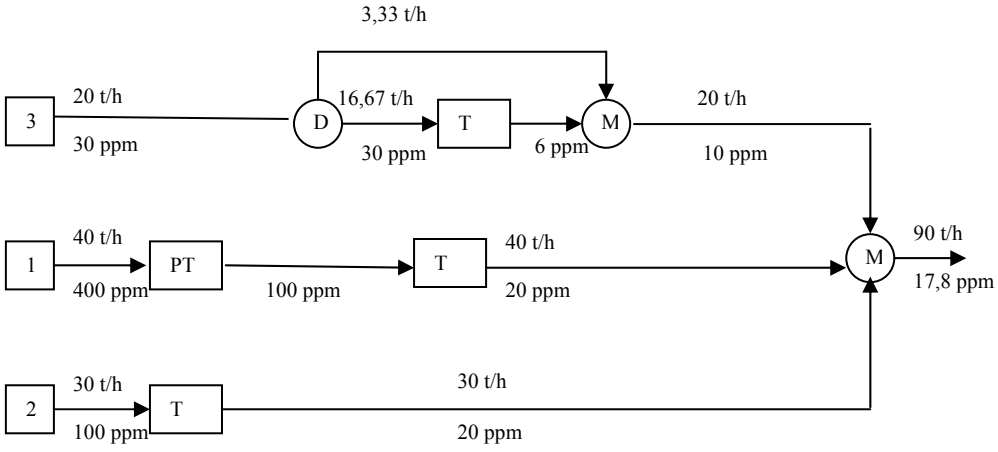


Figura 4.33 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.

A concentração de descarte pode ser ajustada para 20 ppm através da redução da vazão de efluente tratado conforme mostra a Figura 4.34.

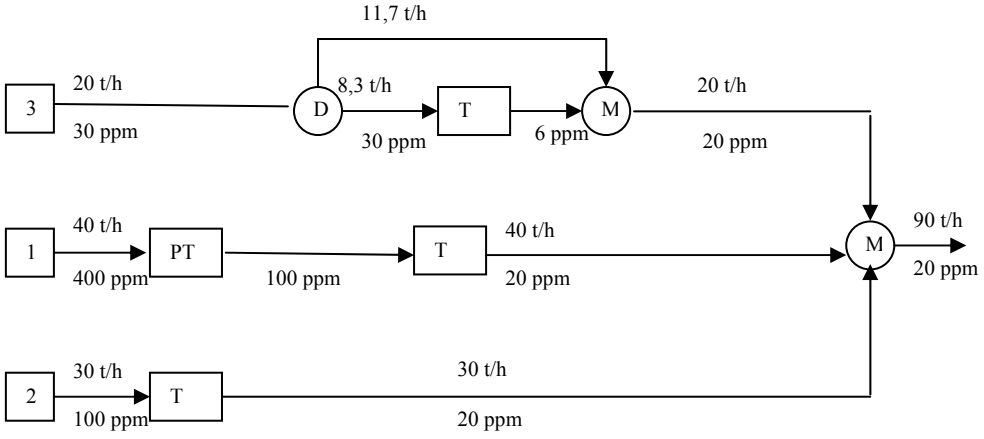


Figura 4.34 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.

A vazão total de efluente tratado no fluxograma da Figura 4.34 é de 118,3 t/h.

A outra opção, com a mistura dos efluentes 1 e 3 (efluente E), seria tratar 60 t/h de efluente com concentração de 276,7 ppm. É necessário um pré-tratamento para reduzir a concentração até 100ppm. O DFR é então construído para dois efluentes: 60 t/h à 100ppm e 30 t/h à 100ppm, conforme mostra a Figura 4.35.

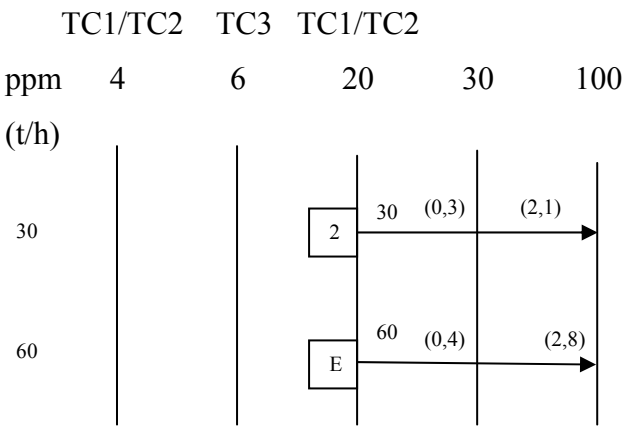


Figura 4.35 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.

A Figura 4.36 mostra o fluxograma para um contaminante e um tratamento com concentração de entrada máxima de 100 ppm e eficiência de 80%, com a presença do pré-tratamento na corrente E.

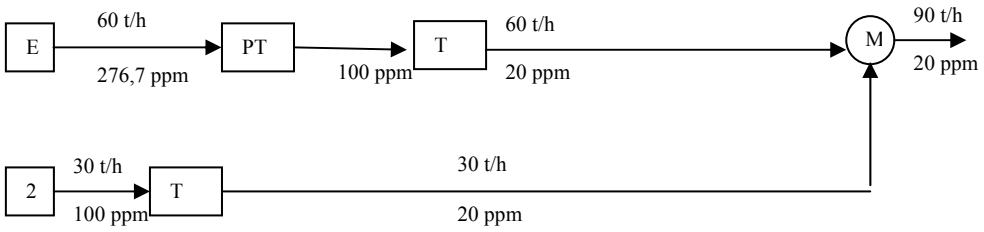


Figura 4.36 – Fluxograma com tratamento com concentração de entrada máxima de 100ppm e eficiência de 80%.

A vazão total de efluente tratado no fluxograma da Figura 4.36 é de 150 t/h. A mistura de efluentes antes do tratamento aumentou a quantidade de efluente para o pré-tratamento e aumentou a vazão total de efluente tratado.

Na literatura (WANG e SMITH, 1994), a mínima vazão tratada é fixa e a concentração de entrada máxima no tratamento deve então atender à restrição de ser maior

ou igual à média ponderada das concentrações e respectivas vazões dos efluentes. Entretanto, sabe-se que na realidade as concentrações máximas de entrada nos tratamentos são fixadas por outros critérios.

Considere então no Exemplo 2 que a vazão máxima de entrada no tratamento é de 20 t/h com eficiência de 80%, sem concentração máxima de entrada. A vazão dos efluentes 1 e 2 devem ser reduzidas através da mistura das duas correntes de efluentes. Os efluentes 1 e 2 foram misturados (equalização) e a vazão total (70 t/h) foi dividida em correntes com 20t/h, conforme mostra a Figura 4.37. A quantidade total de contaminante removida é mantida.

$$100 \times 30 + 400 \times 40 = 70\ C \Rightarrow C = 271{,}4 \text{ ppm} \qquad (4.12)$$

A mistura dos efluentes 1 e 2 gera uma corrente com vazão de 70 t/h e concentração de 271,4 ppm no equalizador (pré-tratamento). Esta vazão é dividida em três correntes (efluentes E1, E2, E3) de 20 t/h e concentração de 271, 4 ppm e uma corrente (efluente E4) de 10 t/h também com 271,4 ppm. A Figura 4.37 mostra o DFR com o cálculo das vazões tratadas.

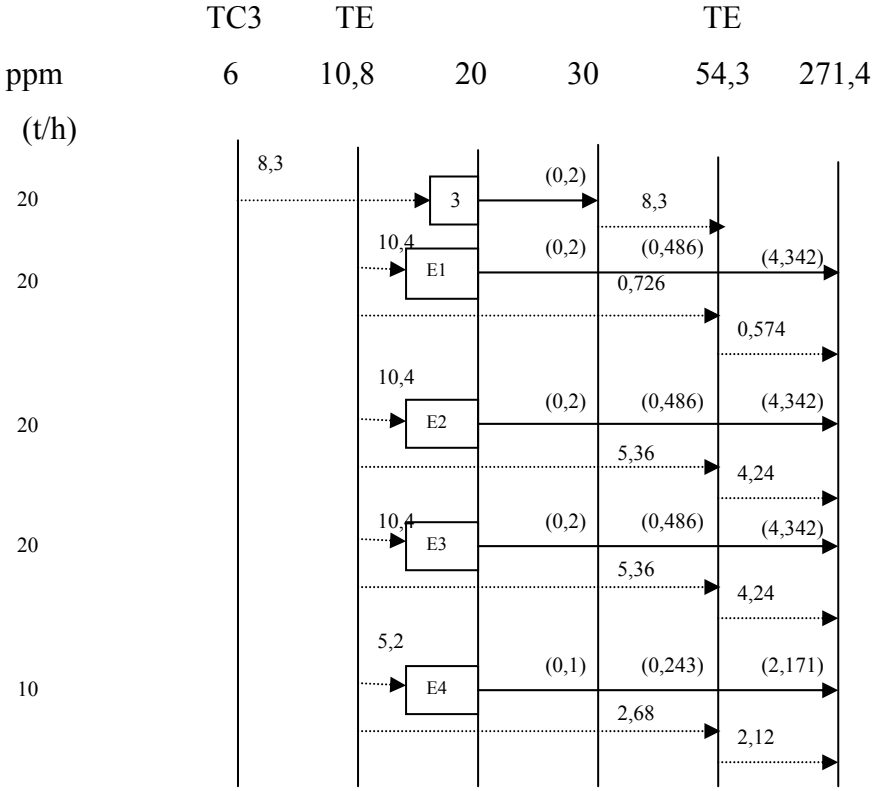


Figura 4.37 – Cálculo das vazões no DFR para um contaminante e um tratamento com eficiência de 80% e vazão de entrada máxima.

A Figura 4.38 mostra o fluxograma com tratamentos com vazão máxima de entrada.

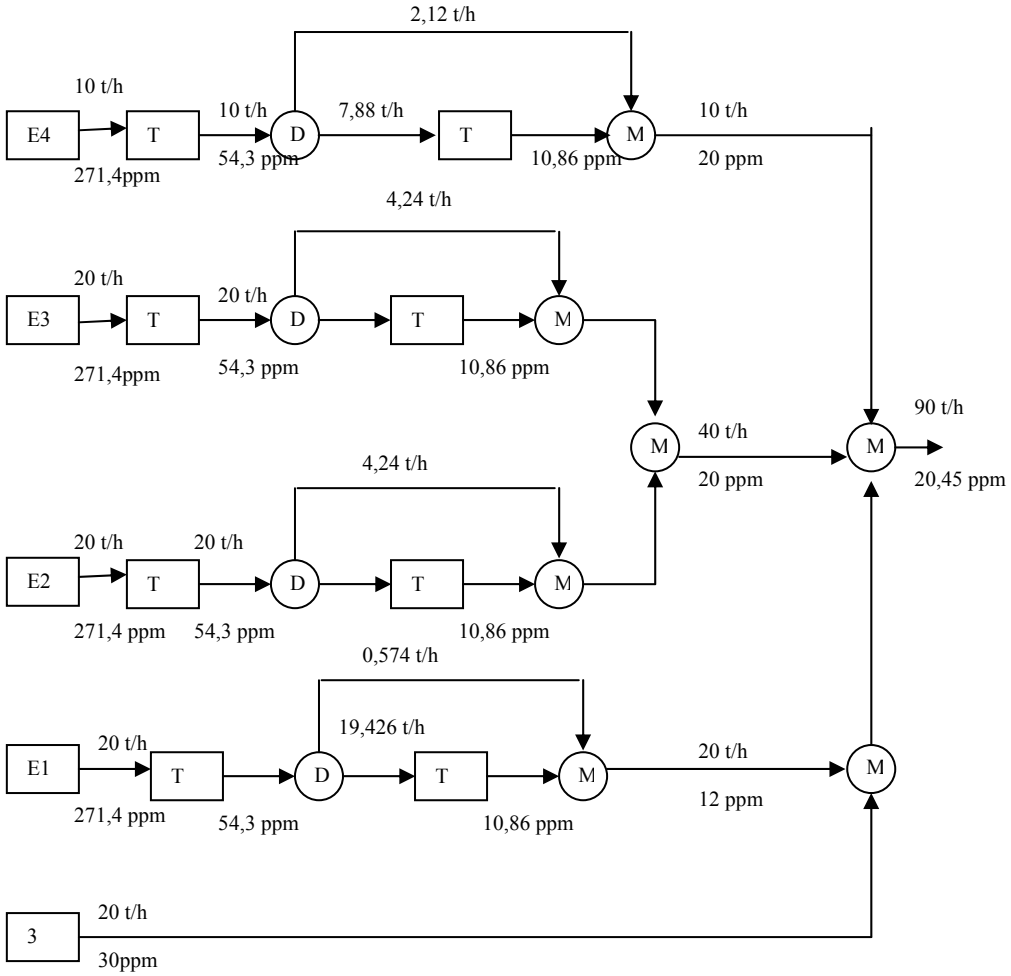


Figura 4.38 - Fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada de 20 t/h e eficiência de 80%.

A concentração de descarte do efluente na Figura 4.38 pode ser ajustada para 20 ppm através do ajuste da vazão tratada do efluente 3, conforme mostra a Figura 4.39.

$$20x40 = 20x12 + 20xC \Rightarrow C = 28 \text{ ppm}$$

$$20 \times 28 = 30\ F_{by} + 6\ F_T \Rightarrow F_T = 1{,}7 \text{ t/h e } F_{by} = 18{,}3 \text{ t/h} \quad (4.13)$$

$$F_{by} + F_T = 20$$

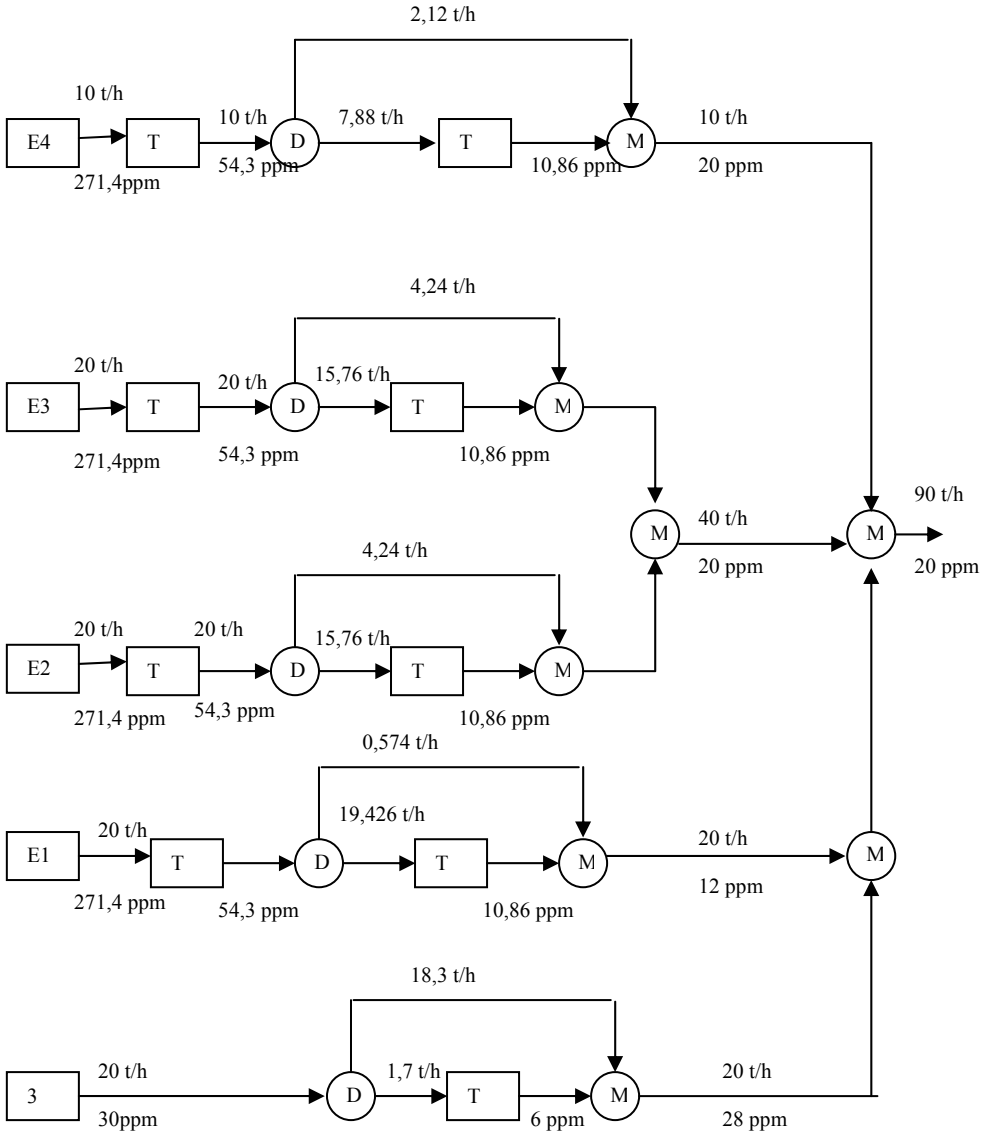


Figura 4.39 – Fluxograma para tratamento com vazão máxima de entrada e eficiência de 80% e ajuste de vazões.

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.39 é de 130,5 t/h.

Cabe lembrar que na literatura não é considerada a possibilidade de tratamento com vazão de entrada máxima.

No item a seguir (4.3.2) é proposta uma extensão deste procedimento para um contaminante e múltiplos tratamentos.

4.3.2 Algoritmo DFR com Um Contaminante e Múltiplos Tratamentos

Para problemas com múltiplas técnicas de tratamento, o algoritmo é similar ao apresentado no item 4.3.1. Porém no passo 1, as concentrações de efluente tratado

utilizando cada um dos tratamentos devem ser incluídas no DFR inicial, gerando novos intervalos de concentração. Nos passos 2 e 3, todas as concentrações disponíveis de efluente tratado devem estar representadas no DFR para que se verifique a seqüência de tratamentos que serão utilizados. A prioridade continua sendo o reúso da vazão de efluentes internos. A vazão do efluente que é reusada é excluída da vazão total a ser tratada no efluente de origem.

No passo 4, para o caso de múltiplos tratamentos, deve ser considerado uma condição de preferência para o uso dos tratamentos externos de acordo com o preço e/ou a concentração do tratamento. No procedimento aqui apresentado considera-se que, quanto menor a vazão de efluente tratado, menor o custo do fluxograma. Assim os tratamentos utilizados com prioridade são os que geram efluentes com menor concentração, embora quanto maior a eficiência do tratamento maior o seu custo. No fluxograma final, outros tratamentos podem ser avaliados através da substituição de um tratamento.

No **Passo 4** são calculadas as concentrações de efluente após cada tratamento disponível utilizando a Equação (4.1). A concentração de efluente tratado deve ser calculada para todas as correntes de efluentes. Isto aumenta consideravelmente o tamanho (número de intervalos) do DFR.

A primeira concentração representada no DFR corresponde à menor concentração de efluente tratado que pode ser atingida pelas técnicas de tratamento disponíveis para as correntes de efluentes. O efluente com **menor** concentração de contaminante quando tratado com técnica de **maior** eficiência, alcançará a menor concentração de efluente tratado. Esta deve ser a primeira concentração no intervalo do DFR.

São seguidas duas regras:

***1.ªRegra*:** Para a síntese do fluxograma com a menor vazão tratada, os tratamentos externos (menor concentração de efluente tratado) com menor concentração de saída têm prioridade de uso, **exceto** para casos de tratamentos com concentração de entrada máxima. Esta regra define a **seqüência** dos tratamentos a serem utilizados.

2.ªRegra: Quando são utilizadas múltiplas técnicas de tratamento pelo menos uma das técnicas de tratamento precisa atingir concentração menor que a concentração de descarte. Se necessário, utilizar tratamentos em série para atingir concentração menor que a de descarte.

3.ªRegra: Quando a vazão de um efluente tratado completa o cálculo da vazão de efluente a ser tratado no intervalo seguinte, esta somente será desconsiderada do tratamento do

efluente de origem se ambos forem enviados para o mesmo tratamento. Caso contrário, a vazão de efluente a ser tratado no intervalo precursor é mantida.

Alguns tratamentos apresentam concentração de entrada máxima. Para o efluente com concentração acima do limite máximo é calculada a vazão de mistura (diluição) até atingir uma concentração inferior ou igual ao limite máximo de entrada do tratamento, conforme algoritmo para um contaminante e um tratamento. Quando existe a possibilidade de mais de um efluente ser utilizado para a mistura, preferir aquele que permita construir o DFR com a **menor concentração no último intervalo**.

Quando a vazão de efluente a ser tratado é superior à vazão limite de entrada no tratamento, a configuração do sistema de tratamento de efluentes em paralelo é utilizada. Neste caso a vazão de efluente é dividida de acordo com a vazão máxima admitida no tratamento.

No passo 5 é realizada a síntese do fluxograma de acordo com as vazões calculadas no DFR. Caso necessário confirmar o número de tratamentos em série, utilizar a Eq.(4.9).

São usados dois exemplos da literatura com um contaminante e múltiplas técnicas de tratamento para apresentar a proposta. Os exemplos também consideram a concentração de entrada máxima no tratamento.

4.3.2.1 – Exemplo do algoritmo DFR para Um contaminante e Múltiplos Tratamentos com concentração de entrada máxima (WANG e SMITH**,** 1994).

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração máxima de entrada, será usado o exemplo do trabalho de WANG e SMITH (1994).

Os dados das correntes de efluentes e das técnicas de tratamento viáveis estão apresentados na Tabelas 4.5 e 4.6, que contêm dados referentes à vazão e à concentração do contaminante nas correntes de efluentes, e dados de eficiência e concentração máxima de entrada das técnicas de tratamento, respectivamente. A concentração para descarte do contaminante é de 10 ppm.

Tabela 4.5 – Dados das correntes de efluentes

Efluente	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)
1	A	400	60
2	A	800	20

Tabela 4.6 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$C_{máx}$ (ppm)
T1	0,99	200
T2	0,80	1000

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) para síntese com um contaminante e múltiplos tratamentos foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte dos contaminantes, concentração do efluente tratado e a concentração dos efluentes. Para cada corrente de efluente é calculada uma nova concentração de efluente tratado utilizando a Eq. (4.1) até que a concentração do efluente tratado seja menor ou igual à concentração de descarte. Os efluentes 1 e 2 não podem ser enviados para o tratamento T1 porque têm concentração maior que a concentração de entrada máxima de T1 (200ppm). As correntes de efluentes 1 e 2 são representadas no DFR. A Figura 4.40 mostra o DFR com as concentrações, vazões de cada efluente, e a quantidade de contaminante removida em cada intervalo.

No tratamento T2 podem ser tratadas as correntes 1 e 2, que saem do tratamento com concentração de 80 ppm (corrente A1) e 160ppm (corrente A2), respectivamente. As correntes de efluentes 1 e 2 podem ser enviadas para o tratamento T1.

As concentrações de todas as correntes de efluentes tratadas com todos tratamentos disponíveis são incluídas no DFR, conforme mostra a Figura 4.40.

Passo 4: Calcular a vazão de efluente a ser tratado conforme mostra o DFR da Figura 4.40 para síntese do sistema de tratamentos com concentração de entrada máxima.

No primeiro intervalo somente pode ser utilizado o tratamento T1 com concentração de 0,8 ppm para corrente 1 (são tratados 53,03 t/h de efluente 1) e 1,6 ppm para a corrente 2 (são tratados 17,86 t/h de efluente 2). No segundo intervalo, a corrente 1 segue para o tratamento T2 (6,97 t/h) e a corrente 2 continua no tratamento T1 (1,08 t/h). No terceiro intervalo a corrente 2 segue para o tratamento T2 (1,06 t/h).

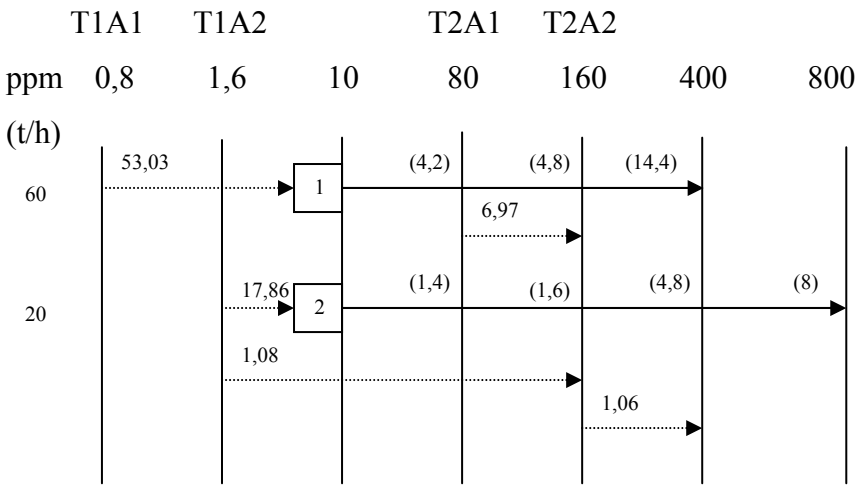


Figura 4.40 – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.

Passo 5: Realizar a síntese do fluxograma para tratamento distribuído com concentração de entrada máxima, conforme mostra a Figura 4.41.

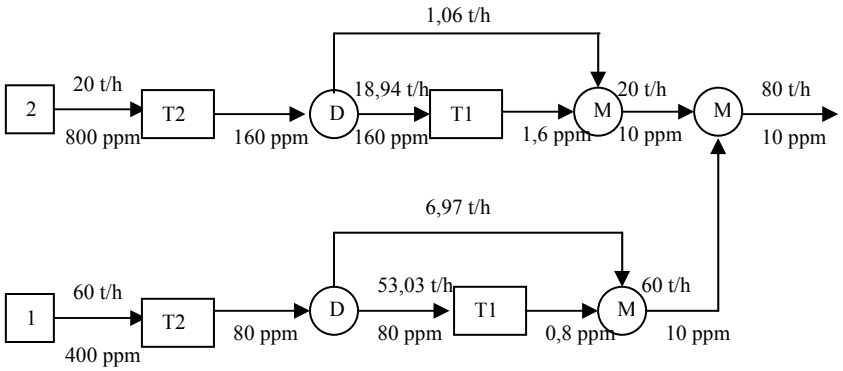


Figura 4.41– Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.41 é de 151,97 t/h. A Figura 4.42 mostra o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes.

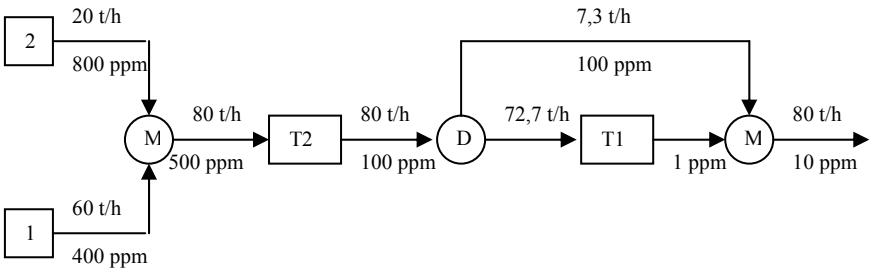


Figura 4.42– Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.

A Tabela 4.7 compara os resultados de vazão tratada para este exemplo encontrados na literatura, com o obtido com o algoritmo proposto no presente trabalho.

Tabela 4.7 – Vazões tratadas

	Vazão tratada (t/h)
Centralizado com by-pass	152,7
Hungaro (2005)	153,8
Wang e Smith (1994)	153
DFR (Figura 4.41)	151,97

Este exemplo não apresenta dados para avaliação econômica. Entretanto, a avaliação econômica seria importante para decidir entre o centralizado (152,7t/h) e o distribuído (151,97t/h). Note que o tratamento distribuído utiliza duas unidades de T1 e duas unidades de T2, enquanto no tratamento centralizado seria utilizada uma unidade de T1 e uma unidade de T2, com uma vazão total tratada apenas 2,73 t/h maior.

Caso o tratamento T2 continuasse sendo utilizado para calcular a vazão de efluente tratado para síntese com tratamento distribuído, ou seja, substituindo T1 por T2, a vazão total de efluente tratado seria maior conforme mostram as Figuras 4.43 e 4.44.

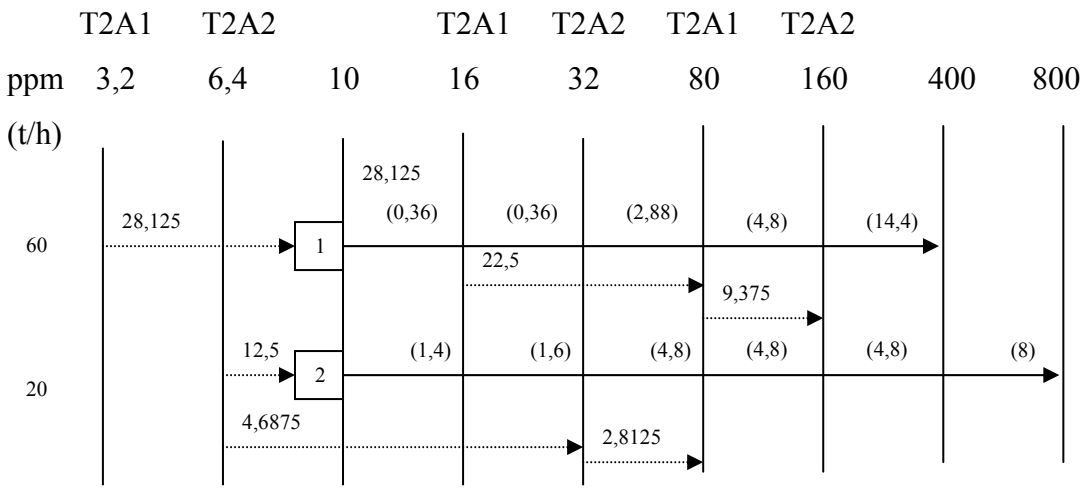


Figura 4.43 – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.

O tratamento T2 apresenta menor eficiência e os efluentes tratados têm maior concentração de saída.

Passo 6: Realizar a síntese do fluxograma conforme mostra a Figura 4.44.

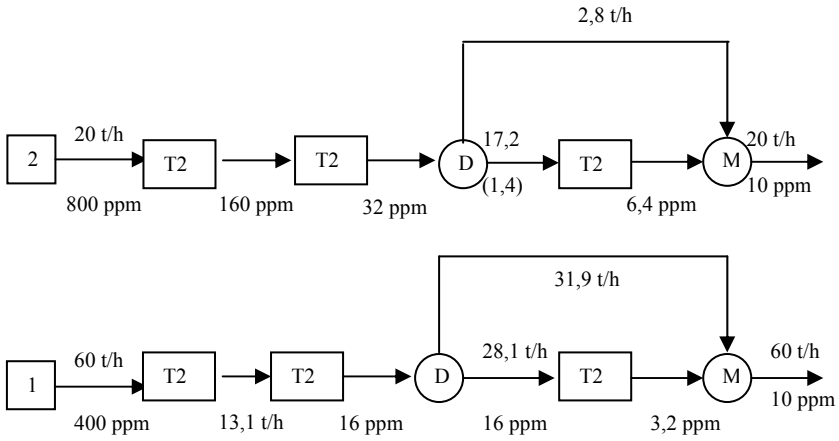


Figura 4.44 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima.

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.44 é de 205,3 t/h. A substituição do tratamento T1 por T2 (menor eficiência) gerou efluente tratado com maior concentração e aumentou o número de unidades de tratamento, conseqüentemente, aumentou a vazão de efluente tratado.

Considere agora que os tratamentos T1 e T2 não apresentam restrição quanto à concentração de entrada máxima.

A Figura 4.45a mostra o DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

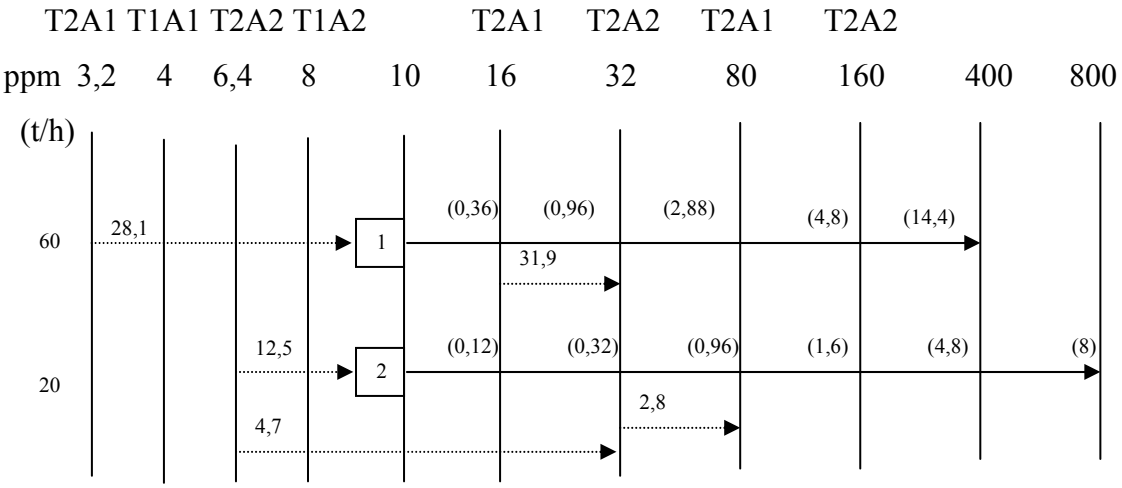


Figura 4.45a – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

A Figura 4.45b mostra o fluxograma para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

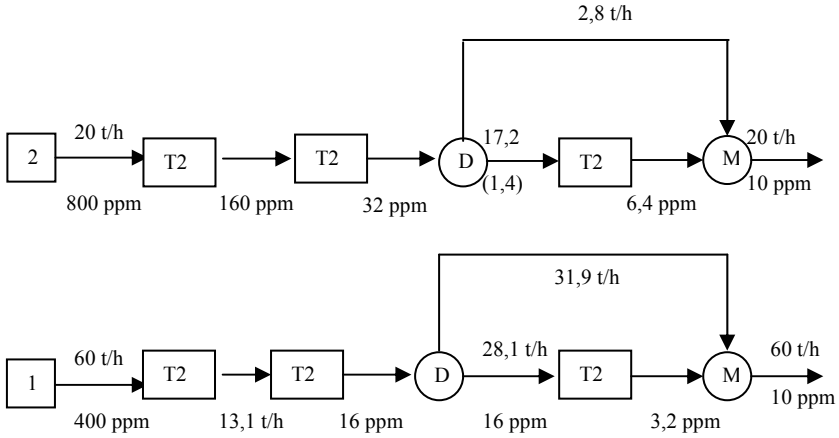


Figura 4.45b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

A vazão total de efluente tratada em T2 sem concentração de entrada máxima é de 205,3 t/h.

A Figura 4.46a mostra o DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima, utilizando o tratamento de maior eficiência (T1), ou seja, substituindo T2 por T1.

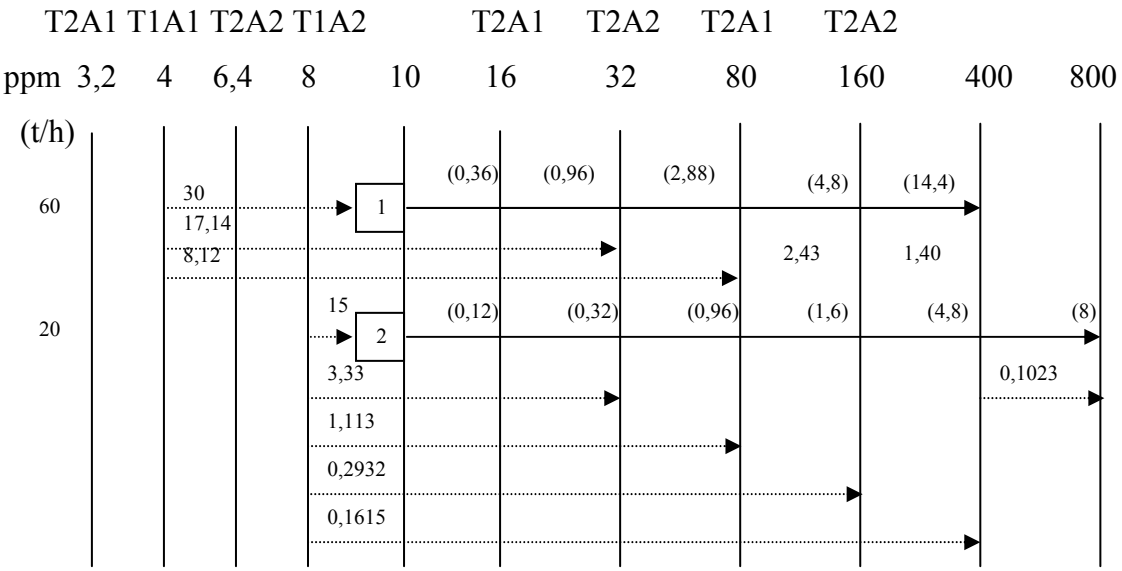


Figura 4.46a – DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

A Figura 4.46b mostra o fluxograma para um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima. Os três tratamentos T2 utilizados na Figura 4.46a foram substituídos por apenas um tratamento T1 na Figura 4.46b.

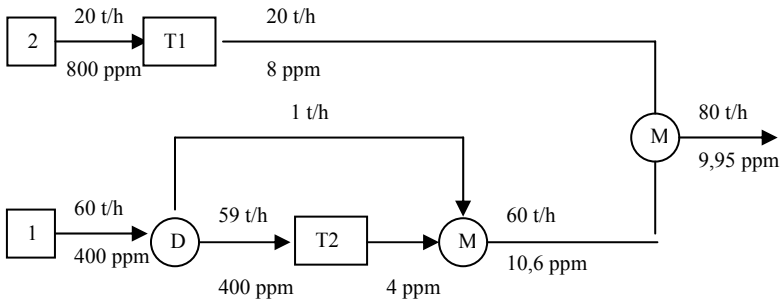


Figura 4.46b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes com um contaminante e múltiplos tratamentos sem concentração de entrada máxima.

A vazão de efluente tratado foi reduzida para 79 t/h utilizando o tratamento T1 sem considerar concentração de entrada máxima.

Comparando a Figura 4.41 com concentração de entrada máxima e as Figuras 4.46a e 4.46b sem concentração de entrada máxima, a vazão de efluente tratado de 151,97 t/h aumentou para 205,3 t/h utilizando o tratamento T2 sem entrada máxima e foi reduzida para 79 t/h utilizando o tratamento T1 sem concentração de entrada máxima. A concentração de entrada máxima estabelece um critério de prioridade para uso do tratamento, ou seja, a seqüência inicial do sistema de tratamentos. Quando múltiplos tratamentos não apresentam concentração de entrada máxima deve ser priorizado o uso do tratamento de maior eficiência para que seja obtida a menor vazão de efluente a ser tratado.

4.3.2.2 - Exemplo do algoritmo DFR para Um contaminante e Múltiplos Tratamentos com concentração de entrada máxima (GALAN e GROSSMANN, 1998)

Um segundo exemplo com um contaminante e múltiplos tratamentos, extraído do trabalho de (GALAN e GROSSMANN (1998), é resolvido a seguir. Neste exemplo as técnicas de tratamento apresentam concentração de entrada máxima.

Os dados das correntes de efluentes estão apresentados na Tabelas 4.8 e 4.9, que contêm dados referentes à vazão e concentração do contaminante nas correntes de efluentes, e dados da eficiência e concentração máxima de entrada das técnicas de tratamento, respectivamente. A concentração para descarte do contaminante é de 30 ppm.

Tabela 4.8 – Dados das correntes de efluentes

Efluente	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)
1	A	800	20
2	A	400	30
3	A	200	50

Tabela 4.9 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$C_{máx}$ (ppm)
T1	0,90	600
T2	0,99	200

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) para síntese de sistemas com um contaminante e múltiplos tratamentos foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte dos contaminantes, concentração do efluente tratado e concentração dos efluentes, conforme mostra a Figura 4.47a.

Note que cada corrente de efluente gera uma concentração de efluente tratado. O efluente 1 não pode ser tratado porque tem concentração maior do que a de entrada máxima dos tratamentos. O efluente 1 precisa ser misturado com outras correntes de efluentes para atingir uma concentração inferior ao limite máximo de entrada para os tratamentos T1 e T2 ou, se necessário, deve-se utilizar um pré-tratamento.

O efluente 1 pode ser totalmente ou parcialmente misturado com o efluente 2 ou com o efluente 3. A mistura da vazão total do efluente 2 ou do efluente 3 com efluente 1 fornece uma nova corrente com vazão menor que a concentração de entrada máxima (600ppm).

O efluente 1 misturado com o efluente 2 gera uma corrente com 50 t/h e concentração igual 272 ppm, a qual pode ser tratada em T1 (600ppm). O outro efluente continua sendo o efluente 3 com 50 t/h a 200ppm.

Por outro lado, o efluente 1 misturado com o efluente 3 gera uma corrente com 70 t/h e concentração igual a 145,14 ppm, a qual pode ser tratada em T1 (600ppm) e em T2 (200ppm). O outro efluente continua sendo o efluente 2 com 30 t/h e 400ppm.

A preferência é tratar efluentes com as menores concentrações possíveis para minimizar a vazão de efluente a ser tratado, ou seja, a última concentração do DFR deve ser mínima. Neste caso, o efluente 1 deve ser preferencialmente misturado ao efluente 2.

As concentrações de efluente tratado são calculadas. Para o efluente (1+2) a concentração do efluente tratado em T2 é 27,2 ppm, a qual é inferior à concentração de descarte de 30 ppm. A concentração do efluente 3 após tratamento em T2 é igual a 2ppm e em T1 é de 20 ppm. O efluente (1+2) e o efluente 3 são representados no DFR, conforme mostra a Figura 4.47a.

Passo 4: O cálculo da vazão tratada segue o algoritmo do DFR utilizando as equações (4.4), (4.5) e (4.6).

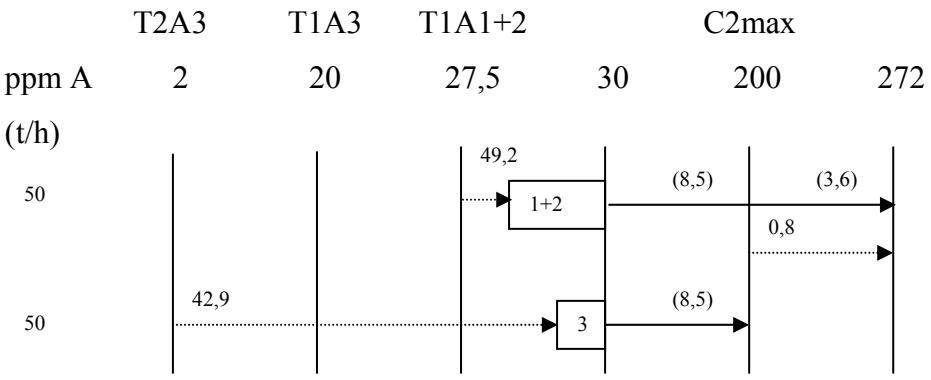


Figura 4.47a - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

Passo 5: Realizar a síntese do fluxograma, conforme mostra a Figura 4.48a.

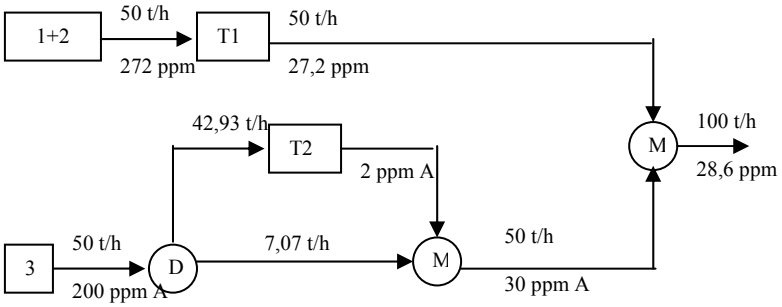


Figura 4.48a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

A concentração de descarte pode ser ajustada para 30 ppm, conforme mostra a Figura 4.49a.

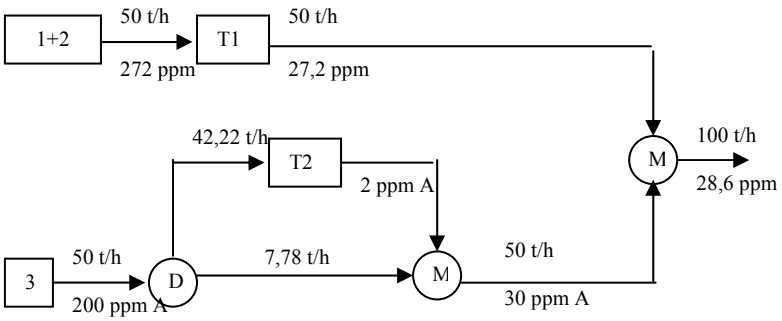


Figura 4.49a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima com ajuste da concentração de descarte.

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.49a é de 92,22 t/h.

O efluente 1 poderia ter sido misturado com o efluente 3. Porém a última concentração do DFR aumenta para 400ppm, e a vazão de efluente tratado aumenta para 93,7 t/h, conforme mostram o DFR e o fluxogramas das Figuras 4.48b e 4.49b.

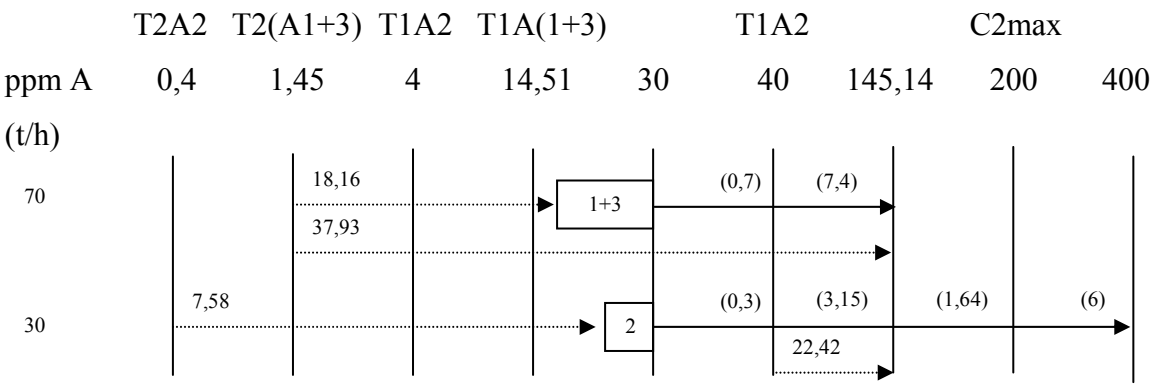


Figura 4.47b - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

A Figura 4.48b mostra a síntese do fluxograma com a mistura dos efluentes 1 e 3.

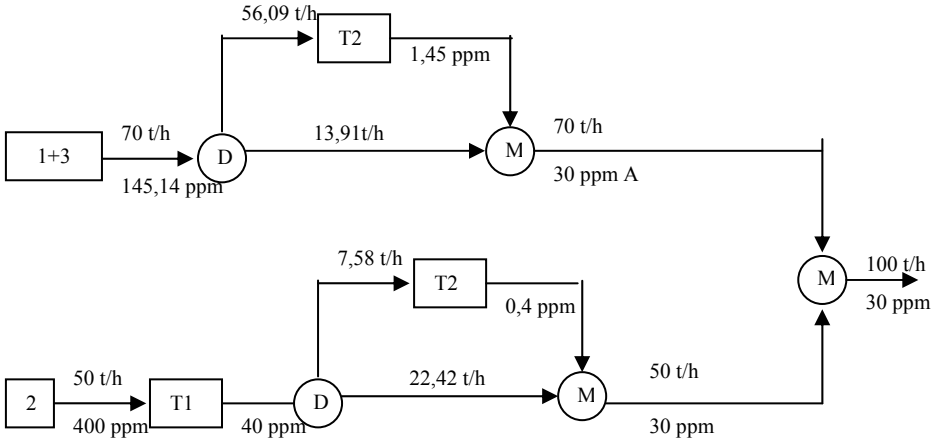


Figura 4.48b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.48b aumentou para 93,67 t/h.

Outra opção seria misturar parcialmente o efluente 2 com o efluente 1. A vazão de efluente 2 misturada ao efluente 1 (diluição) foi calculada objetivando que a média ponderada entre os efluentes 1 e 2 fornecesse um efluente com concentração de 600ppm.

$$800 \times 20 + 400\ F = 600\ (20 + F) \Rightarrow\ F = 20\ t/h \qquad (4.14)$$

São então necessários 20 t/h de efluente 2, na concentração de 400 ppm, para reduzir a concentração do efluente 1 de 800 para 600 ppm. Sobram 10 t/h de efluente na operação 2 à 400ppm para serem tratados. Na operação 1 foram adicionados 20 t/h de efluente, totalizando 40 t/h de efluente à 600ppm para tratamento. A quantidade de massa a ser removida dos efluentes 2 e 1 é recalculada nos intervalos de concentrações (em negrito), conforme mostra a Figura 4.47c.

A operação 1 com concentração de 600 ppm pode ser tratada no tratamento T1 gerando efluente com 60 ppm e este efluente pode ser tratado no tratamento T2 gerando efluente com 0,6 ppm.

O efluente 2 precisou utilizar dois tratamentos para atingir concentração inferior à concentração de descarte (30ppm). Primeiro o efluente 2 utilizou o tratamento T1 (concentração de entrada máxima é 600 ppm) e atingiu **40** ppm, depois a corrente 2 utilizou o tratamento T2 (concentração de entrada máxima é 200 ppm) e atingiu **0,4** ppm. O efluente 3 pode ser tratado em T1 e T2. Se o efluente 3 for tratado utilizando T1 a concentração do efluente 3 após tratamento é **20** ppm, se for utilizado T2 a concentração do efluente 3 após tratamento é **2** ppm.

A Figura 4.47c mostra o DFR com as concentrações dos efluentes tratados.

Passo 4: O cálculo da vazão tratada segue o algoritmo do DFR utilizando as equações (4.4), (4.5) e (4.6).

Passo 5: Realizar a síntese do fluxograma, conforme mostra a Figura 4.48c.

A corrente de efluente 1, com concentração de 800 ppm, não pode ser tratada porque tem concentração maior que o limite máximo de entrada para tratamento. Então o efluente 1 foi misturado/diluído com o 20 t/h de efluente 2.

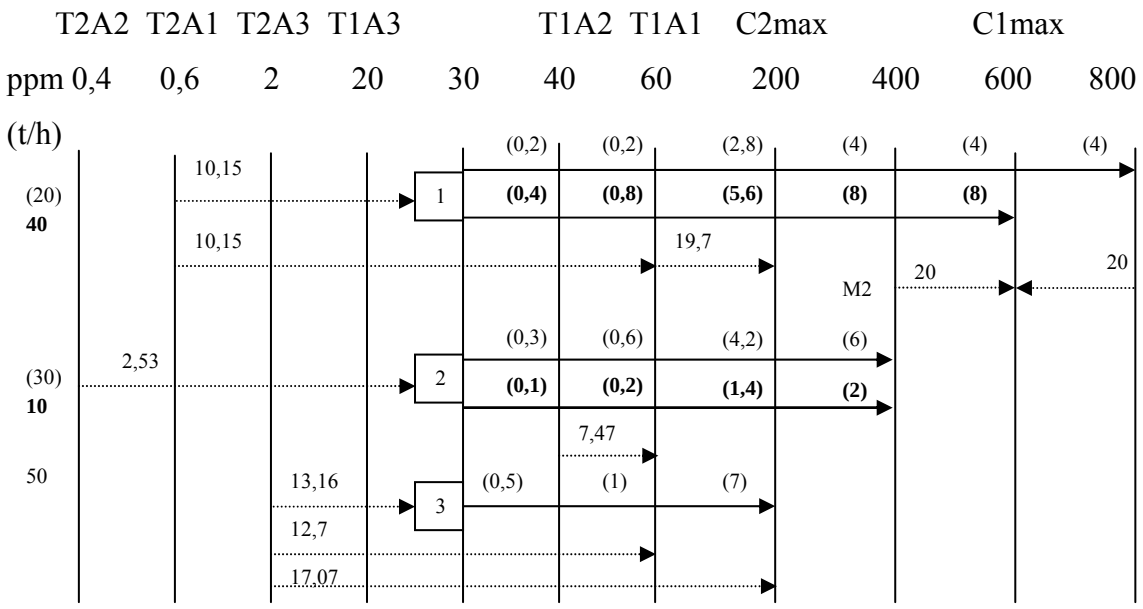


Figura 4.47c - DFR para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

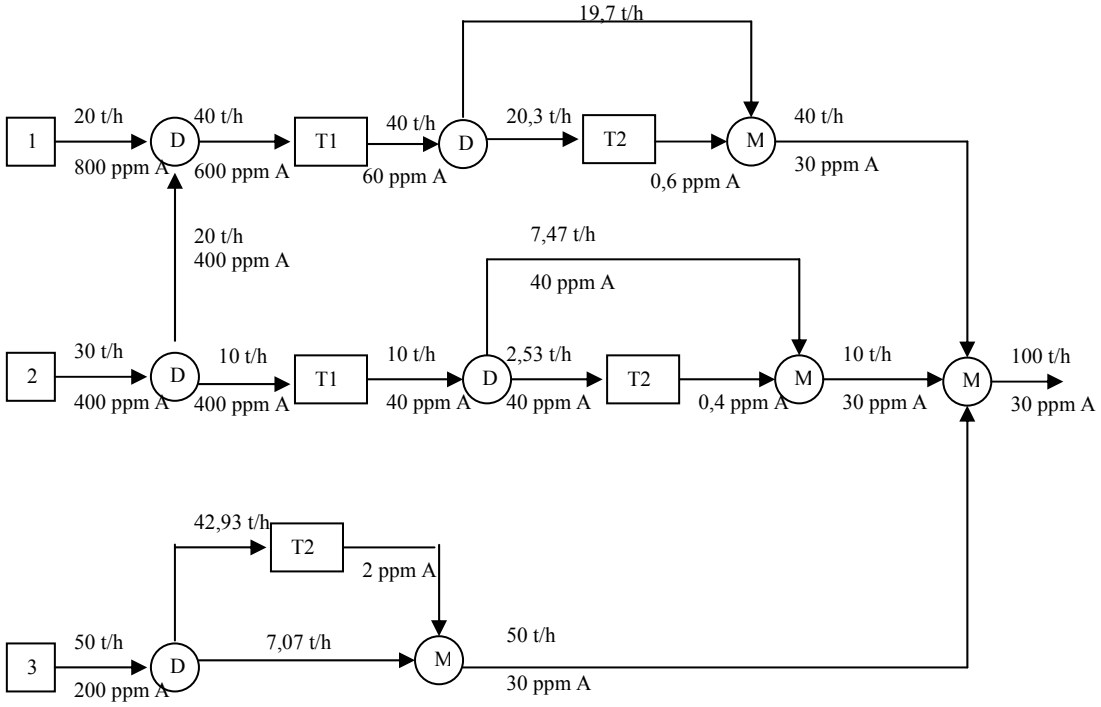


Figura 4.48c – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.48c aumentou para 115,8 t/h.

A Figura 4.50a mostra o fluxograma para o tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima. A mistura dos três efluentes apresenta uma concentração de 380ppm e somente pode ser aplicado o tratamento T1, cuja concentração máxima de entrada é de 600ppm. A concentração do efluente é reduzida para 38 ppm após o tratamento T1. A concentração do efluente após o tratamento T2 (maior eficiência, geralmente mais caro) é menor que após o tratamento T1, gerando menor vazão de efluente a ser tratado. O objetivo é obter a menor vazão de efluente tratado. A vazão total de efluente tratado na Figura 4.50a é de 121,3 t/h.

Na Figura 4.50b o tratamento T2 é substituído pelo tratamento T1. A vazão de efluente tratado passa para 123,4 t/h.

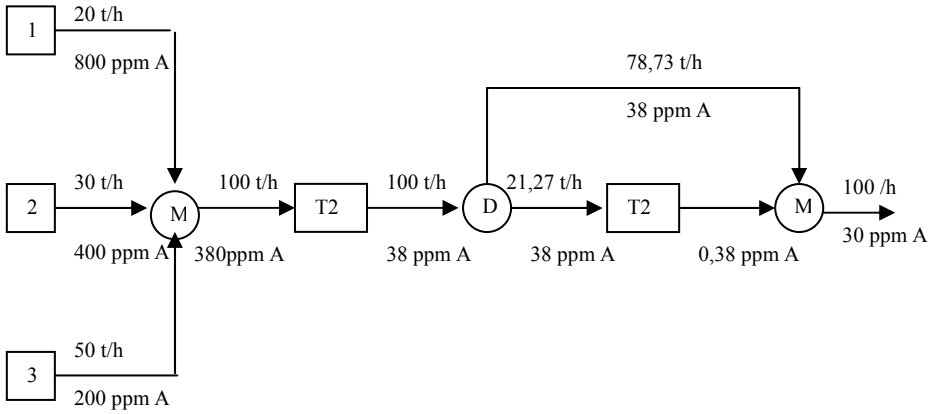


Figura 4.50a – Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

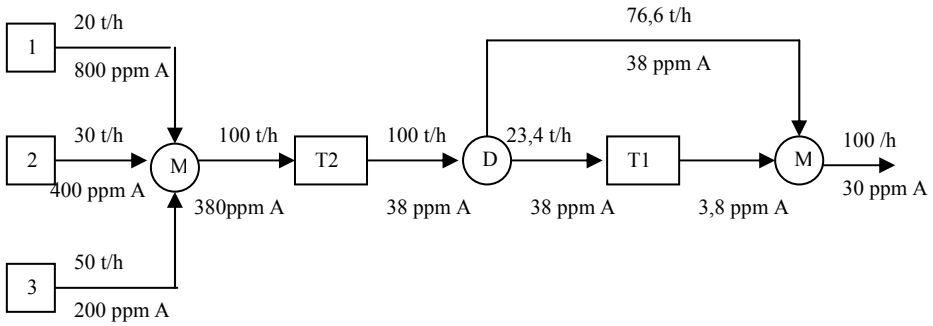


Figura 4.50b – Fluxograma para tratamento centralizado de efluentes para um contaminante e múltiplos tratamentos com concentração de entrada máxima

A vazão tratada no fluxograma para tratamento centralizado (Figura 4.50a) é 5,5 t/h maior que o fluxograma para tratamento distribuído.

A Tabela 4.10 compara os resultados de vazão tratada para este exemplo encontrados na literatura, com os obtidos com o procedimento aqui proposto.

Tabela 4.10 – Vazões de efluentes tratados através de sistemas de tratamento centralizado e distribuído.

	Vazão total tratada (t/h)
Centralizado	121,3
HUNGARO (2005)	126
(GALAN e GROSSMANN (1998)	88,98 (PL) 99,49 (PNL)
DFR (Figura 4.48a)	92,2

O resultado obtido através programação matemática linear (GALAN e GROSSMANN, 1998) obteve um valor menor para vazão tratada, mas a programação matemática não linear não convergiu para esse valor mínimo às restrições não lineares representadas no modelo matemático. O procedimento algorítmico DFR permitiu considerar a concentração de entrada máxima no tratamento, e a utilização de múltiplos tratamentos, e obteve um resultado para vazão próximo ao valor mínimo. Este exemplo não apresenta dados para avaliação econômica.

4.3.3 DFR para Múltiplos Contaminantes e Um Tratamento

Na presença de múltiplos contaminantes o método DFR também recomenda a identificação de um contaminante de referência para o qual o algoritmo é aplicado.

Desta forma, o passo 01 deve ser precedido pela determinação do contaminante de referência. No presente trabalho adota-se como critério para escolha do contaminante de referência aquele com a maior quantidade de massa a ser removida (Δm_j). Quando mais de um contaminante atende a este critério, a opção final é efetuada com base na diferença, em cada corrente de efluente, em relação ao tratamento externo de menor concentração, como mostra a Equação (4.10),

$$\Delta CR_j = C^{efluente}_{fj} - C^{ef}_{imáx,j} \quad , \qquad (4.10).$$

onde $C_{fj}^{efluente}$ é a concentração de saída do contaminante j no efluente que será tratado proveniente da corrente com maior concentração de contaminante (mais suja) e $C^{ef}_{imáx,j}$ a

concentração do contaminante *j* na saída do tratamento, e ΔCR_j é a diferença de concentração para cada contaminante j. O contaminante de referência tem o maior valor de ΔCR_j para que se priorize o tratamento da corrente de efluente com maior concentração do contaminante.

Com o contaminante de referência escolhido, o algoritmo segue os passos do DFR para um contaminante.

Após o passo 5, têm-se passos adicionais, a seguir apresentados.

Passo 6: Incluir no fluxograma a concentração dos contaminantes não referência através da razão linear das concentrações entre as correntes de efluentes, e pela eficiência correspondente aos tratamentos utilizados.

Verificar se todas as restrições quanto a limites de concentração de contaminante nos efluentes, nos tratamentos e para descarte, são satisfeitas. Caso contrário ajustar as vazões de efluente tratado no fluxograma. Ajustar a concentração de descarte do contaminante não referência recalculando a vazão de efluente tratado através da inclusão de mais uma unidade de tratamento. A eficiência do tratamento escolhido deve ser igual ou maior que a eficiência calculada no fluxograma.

Passo 7: Se for realizada avaliação econômica do fluxograma, verificar a possibilidade de substituir um tratamento para reduzir a custo anual total do resultado.

Pode-se realizar uma evolução do fluxograma, a fim de comparar com o custo ou com a vazão de novos fluxogramas gerados através da troca de técnicas de tratamento viáveis ou da inversão da seqüência de duas técnicas de tratamento adjacentes.

Assim, considerando um contaminante de referência, a síntese do DFR para múltiplos contaminantes e um tratamento segue os passos do item 4.3.1 para um contaminante e um tratamento, com a inclusão de um passo inicial para seleção do contaminante de referência e de um passo adicional (passo 6) após a síntese do fluxograma. No passo 6 os outros contaminantes são incluídos na síntese do fluxograma.

4.3.4 DFR com Múltiplos Contaminantes e Múltiplos Tratamentos

Na síntese do DFR com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos, algumas regras adicionais devem ser seguidas para o cálculo da vazão de efluente tratado. O algoritmo é apresentado a seguir em seis passos. No passo 4 foi necessário incluir um critério para escolha dos tratamentos para cada contaminante para o cálculo da vazão no DFR.

Passo inicial: Neste passo é escolhido o contaminante de referência.

Passos 1, 2 e 3: Calcular as concentrações de efluente tratado utilizando a Eq.(4.1). Dividir o problema em intervalos de concentração do contaminante de referência em cada efluente, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência e pelas concentrações de efluentes tratados. Representar os efluentes no DFR em ordem crescente de concentração, assim como as concentrações de efluente tratado e a concentração de descarte. Calcular a quantidade de massa do contaminante de referência em cada intervalo do DFR utilizando a Eq.(4.3). Seguir como os passos 1, 2 e 3 do algoritmo para um contaminante e múltiplos tratamentos.

Passo 4: Devem ser seguidas duas regras para cálculo da vazão tratada em cada intervalo**.**
1ª Regra : Os tratamentos externos utilizados com prioridade são os que geram efluentes tratados com a menor concentração, exceto para correntes com concentração de contaminantes acima da concentração máxima de entrada no tratamento. Isto garante obter a menor vazão de efluente tratado para o contaminante de referência. O contaminante de referência deve garantir a maior vazão de efluente tratado e por isso tem a maior carga a ser removida.

Entretanto, na síntese do fluxograma, quando a técnica de tratamento remover mais de um contaminante simultaneamente, selecionar aquela correspondente a maior vazão tratada para garantir a remoção total e simultânea de todos contaminantes presentes.

Quando uma técnica de tratamento remove simultaneamente mais de um contaminante é adotada como vazão do efluente tratado aquela com a maior vazão (dentre as calculadas para cada contaminante), porque: i) os contaminantes presentes em um mesmo efluente têm que ter vazões "iguais" e ii) a maior vazão de efluente a ser tratado atenderá à quantidade de massa a ser removida de todos os contaminantes, ainda que um deles seja removido em maior quantidade que a meta para descarte.
2.ªRegra: Quando são utilizadas múltiplas técnicas de tratamento pelo menos uma delas precisa atingir concentração menor que a concentração de descarte. Se necessário, usar tratamentos em série.

Passo 5: Realizar a síntese do fluxograma a partir do último intervalo de concentração para o contaminante de referência utilizado para calcular as vazões no DFR.

Passo 6: Incluir as concentrações de todos os contaminantes no fluxograma, e verificar se todas as restrições quanto a limites de concentração de contaminante nos efluentes, nos tratamentos e para descarte são satisfeitas. Caso contrário ajustar as vazões de efluente tratado no fluxograma.

Passo 7: Se for realizada avaliação econômica do fluxograma, verificar a possibilidade de substituir um tratamento para reduzir o custo anual total do resultado.

Múltiplos contaminantes e Múltiplos Tratamentos com concentração de entrada máxima

No intervalo onde a concentração do efluente é maior que o limite máximo de entrada do tratamento, a prioridade é utilizar o tratamento externo com concentração de entrada maior que a concentração do efluente. Neste intervalo não é aplicada a regra 1 do passo 4 para o cálculo da vazão tratada.

Quando ocorrem tratamentos com concentração máxima de entrada, o efluente não tratável é previamente misturado (diluído) com outros menos contaminados até atingir concentração inferior ao limite de entrada para o tratamento.

Para estes efluentes com concentração acima do limite máximo é calculada a vazão de mistura no DFR para que atinjam concentração inferior ao limite máximo de entrada no tratamento.

A vazão de mistura deve ser calculada antes da síntese do DFR utilizando efluentes com concentrações menores que o limite máximo de concentração de entrada para o tratamento. A vazão de mistura é adicionada à vazão do efluente que foi diluído e a nova vazão total é utilizada para calcular as quantidades de massa a serem removidas em cada intervalo. Por outro lado a corrente que teve sua vazão reduzida também precisa ter sua quantidade de massa a ser tratada nos intervalos recalculada.

O cálculo da vazão e a seleção de efluentes para mistura são realizados no DFR antes da síntese para o conjunto de efluentes inicialmente tratáveis (com concentração inferior ao limite máximo de entrada). Após a mistura é então calculada a vazão tratada das correntes. As vazões de efluente tratadas após a mistura devem ser calculadas conforme o passo 4 na síntese do DFR para múltiplos contaminantes.

Para obter a menor vazão total de efluente tratada, as vazões de mistura devem ser calculadas antes da síntese do DFR utilizando efluentes com concentrações menores que o limite máximo de entrada para o tratamento.

O tratamento em série é utilizado para disponibilizar concentração do efluente tratado menor ou igual à concentração de descarte. A concentração de efluente tratado para tratamentos em série é calculada várias vezes em relação à concentração de saída do contaminante após o tratamento até que este atinja concentração inferior ao limite para descarte. No tratamento em série é utilizada uma seqüência de apenas uma técnica de tratamento.

Alguns tratamentos requerem vazão máxima de entrada. Nestes casos a vazão do efluente deve ser reduzida. O pré-tratamento utilizado para ajustar a concentração, pH e vazão do efluente a ser tratado é equalização. Na equalização pode ser realizada a mistura de efluentes para atingir a concentração de entrada máxima do tratamento ou para reduzir a vazão a ser tratada.

Após a equalização, pode ser realizado o tratamento simultâneo (tratamento em paralelo) de correntes de efluentes com vazões menores. O procedimento para construção do DFR utilizando tratamentos com vazão máxima de entrada é igual ao procedimento aplicado para um contaminante e um tratamento. Quando mais de um tratamento apresenta restrição de vazão deve ser adotado um critério para selecionar o primeiro tratamento a ser utilizado.

Quando múltiplos tratamentos estão disponíveis para síntese, todas as concentrações disponíveis de efluente tratado devem estar representadas no DFR para que se verifique o número de tratamentos que será utilizado e a seqüência de tratamentos.

Todas as concentrações disponíveis de efluente tratado devem estar representadas no DFR para que se verifique o número de tratamentos que será utilizado em série ou em paralelo.

Caso não seja possível representar todas as concentrações, utilizar as concentrações de efluente tratado menores que a concentração de descarte para o cálculo das vazões e determinar o número de tratamentos em série utilizando a Eq.(4.8). Quando são utilizados mais de um tratamento, pelo menos um dos tratamentos precisa atingir concentração menor que a concentração de descarte.

4.3.4.1 - Exemplo do Algoritmo DFR para múltiplos contaminantes e Múltiplos Tratamentos (KUO e SMITH, 1997).

Para demonstrar a aplicação do procedimento proposto para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos sem concentração máxima de entrada, será resolvido o exemplo usado por trabalho de KUO e SMITH (1997).

Os dados das correntes de efluentes do exemplo de KUO e SMITH (1997) estão apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12, as quais contêm dados referentes à vazão e concentração dos contaminantes nas correntes de efluentes e da eficiência das técnicas de tratamento, respectivamente. As concentrações para descarte dos contaminantes são 5 ppmA, 20 ppmB e 100 ppmC. A Tabela 4.13 apresenta dados para avaliação econômica.

Tabela 4.11 – Dados das correntes de efluentes

Operação	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)	Δm (kg/h)
1	A	390	13,1	5,04
	B	10		0
	C	250		1,97
2	A	16780	32,7	548,84
	B	110		2,94
	C	400		9,81
3	A	25	56,5	1,13
	B	100		4,52
	C	350		14,13

Tabela 4.12 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$\%RR_B$	$\%RR_C$
T1	0,99	0	0
T2	0,90	0,70	0,98
T3	0	0,70	0,5

Tabela 4.13 – Dados para avaliação econômica

Tratamento	IC ($)	OC ($/h)
T1	$16800\,f^{0,7}$	f
T2	$12600\,f^{0,7}$	$0{,}0067f$
T3	$4800\,f^{0,7}$	0

Dados adicionais: taxa anual de retorno: 10%, Horas trabalhadas: 8600h/a, f = vazão tratada, t/h.

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Como o problema apresenta múltiplos contaminantes foi necessária uma etapa inicial para definir o contaminante de referência, conforme item 4.3.3. Neste exemplo o

contaminante de referência é o contaminante A, pois tem a maior quantidade de massa a ser removida e, conseqüentemente, gera a maior vazão de efluente a ser tratado dentre todos os contaminantes. Com esta vazão os contaminantes não referência são removidos até concentração menor que a de descarte. Assim, no caso de problemas com múltiplos contaminantes, a síntese é realizada para o contaminante com maior carga a ser removida para obter a mínima vazão de efluente a ser tratado para todos os contaminantes.

Passo inicial: O contaminante de referência é o contaminante A porque tem maior carga a ser removida, conforme mostra Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – carga mássica removida

Contaminante	Quantidade de massa removida (kg/h)
A	553,6
B	7,3
C	25,9

Passos 1, 2 e 3: Calcular as concentrações de efluente tratado para o contaminante de referência A. O tratamento T3 não remove o contaminante A e não é utilizado. O tratamento T1 remove apenas o contaminante A com eficiência de 99%. O tratamento T2 apresenta eficiência de 90% para o contaminante A, 70% para remoção do contaminante B e 98% para o contaminante C. A partir da concentração do contaminante A nos efluentes e da eficiência das técnicas de tratamento T1 (99%) e T2 (70%), são calculadas as concentrações do contaminante A nos efluentes tratados. O tratamento T2 é priorizado porque remove simultaneamente os contaminantes A, B e C. Para tratar o efluente 1 é utilizado o tratamento T1 gerando efluente tratado com concentração de 3,9 ppmA. Para tratar o efluente 2 são utilizados dois tratamentos T2 em série seguido do tratamento T1 gerando efluente tratado com concentração de 1,68 ppmA. Para tratar o efluente 3 é utilizado o tratamento T1 gerando efluente tratado com concentração de 0,25 ppmA.
Dividir o problema em intervalos de concentração para o contaminante de referência, conforme mostra a Figura 4.51.

Passo 4: Calcular as vazões de efluente a serem tratados no DFR, conforme mostra a Figura 4.51.

Passo 5: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura 4.52.

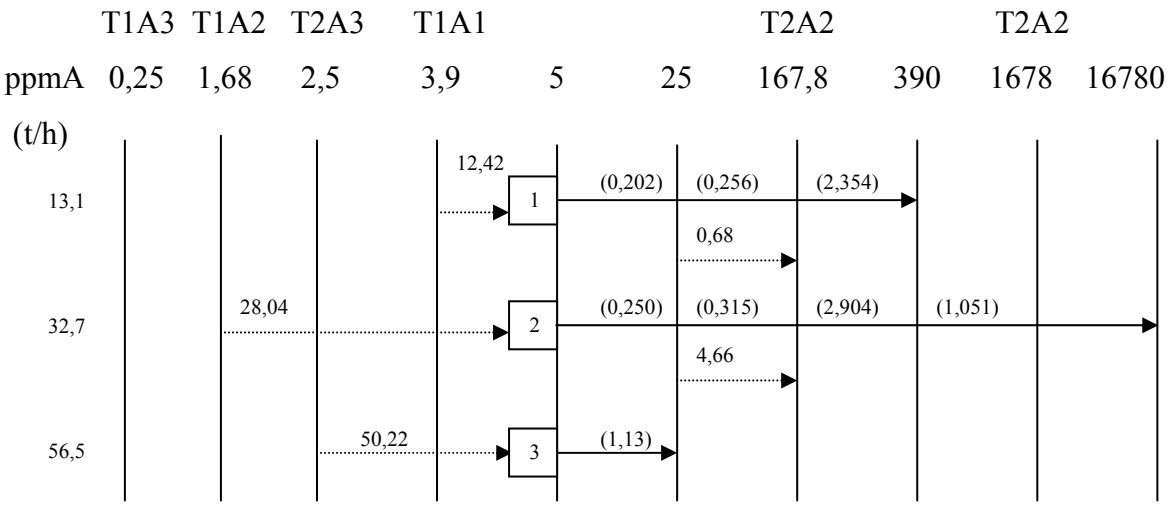


Figura 4.51 – DFR para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos T2 em série, contaminante de referência A

Passo 6: Incluir no fluxograma a concentração dos outros contaminantes, conforme mostra a Figura 4.52. Note que o contaminante C também é removido no tratamento T2 (98%). Com objetivo de obter as menores concentrações de efluente tratado o uso do tratamento T2 é priorizado para remoção simultânea de B e C. As vazões de efluente tratado na Figura 4.52 foram calculadas no DFR para o contaminante de referência A.

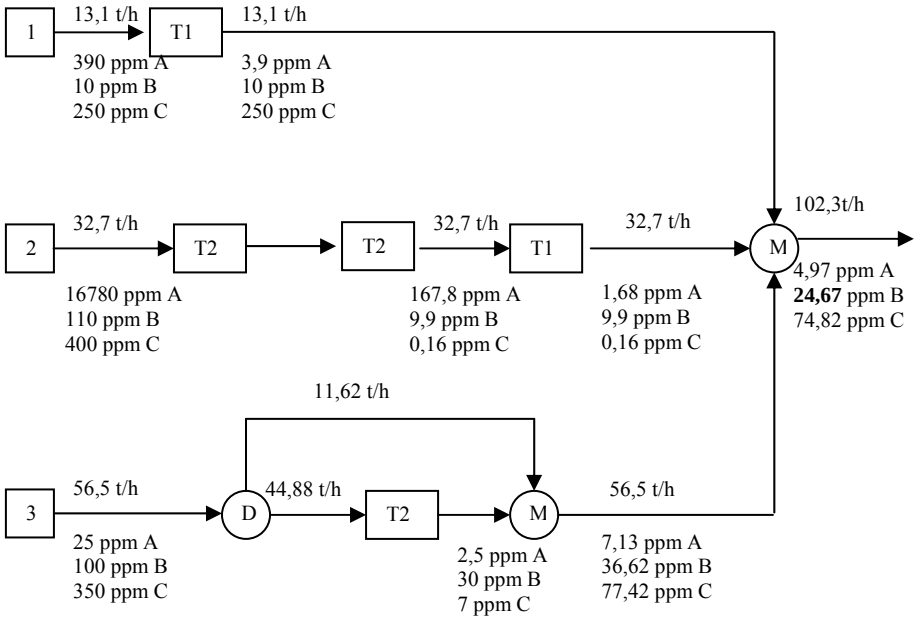


Figura 4.52 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante A

A concentração do contaminante B precisa ser ajustada, pois sua concentração de descarte é de 20 ppmB. Para atingir 20 ppm B no descarte é incluído o tratamento T3 para o efluente 3, conforme mostra a Figura 4.53. O tratamento T3 apresenta menor preço e eficiência igual que o tratamento T2.

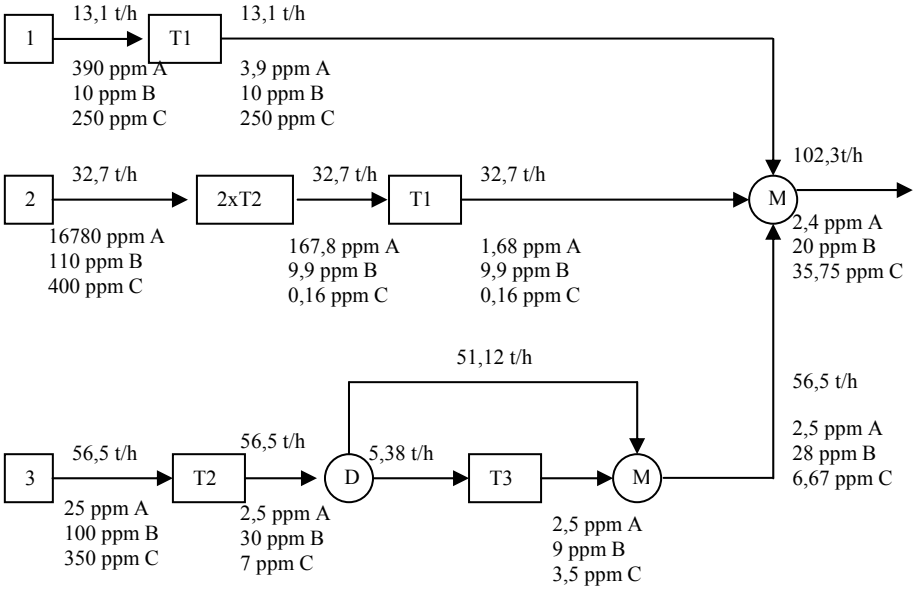


Figura 4.53 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante A

A vazão total de efluente tratado no fluxograma da Figura 4.53 é de 173,08 t/h.

Passo 7: O fluxograma da Figura 4.53 apresenta custo anual total de 463.247,95 $/a e o resultado de KUO e SMITH (1997) tem custo anual total de 463.000 $/a. O custo total de KUO e SMITH (1997) é menor, apresar de tratar uma vazão maior que a Figura 4.53, porque foram selecionados tratamentos com custos menores que os utilizados na Figura 4.53. O algoritmo proposto busca a síntese com a menor vazão de efluente a ser tratada, mas ainda precisa ser incluído no algoritmo um critério para selecionar os tratamentos com o menor custo. A Tabela 4.15 compara os resultados na literatura para este exemplo.

Tabela 4.15 – Resultados de vazão tratada

	Vazão tratada (t/h)
Centralizado	263,4
KUO e SMITH (1997)	176,57
HERNÁNDEZ-SUÁREZ *et al.* (2004)	173,83
HÚNGARO (2005)	200,4
DFR (Figura 4.53)	173,1

Os resultados para vazão de efluente tratada são iguais similares.

A seguir é apresentado o resultado tomando o contaminante B (contaminante com a menor carga a ser removida) como o contaminante de referência.

Passos 1, 2 e 3: Calcular as concentrações de efluente tratado. O efluente 1 não precisa ser tratado porque apresenta concentração de contaminante menor que a concentração de descarte. O efluente 1 deve ser misturado com o efluente 2 que tem a maior concentração de contaminante B. A mistura dos efluentes 1 e 2 gera um efluente com concentração igual a 81,4 ppm B e vazão igual a 45,8 t/h. Esta mistura de efluentes 1 e 2 apresenta concentração maior que a concentração de descarte, 20 ppmB. Para remover o contaminante B podem ser utilizados os tratamentos T2 e T3. O tratamento T1 remove apenas o contaminante A. Os tratamentos T2 e T3 apresentam eficiências iguais de 70% para remoção do contaminante B. A partir da concentração do contaminante B nos efluentes e da eficiência das técnicas de tratamento T2 (70%) e T3 (70%), são calculadas as concentrações do contaminante B nos efluentes tratados. O tratamento T2 é escolhido porque remove simultaneamente os contaminantes A, B e C. Para tratar a mistura dos efluentes 1 e 2 (M) e o efluente 3, são necessários dois tratamentos em série gerando efluentes tratados com concentração de 7,3 ppmB, 9 ppm B, 24,42 ppm B e 30 ppmB no DFR, conforme mostra a Figura 4.54. Dividir o problema em intervalos de concentração para o contaminante de referência, conforme mostra a Figura 4.54.

Passo 4: Calcular as vazões de efluente a serem tratados no DFR, conforme mostra a Figura 4.54.

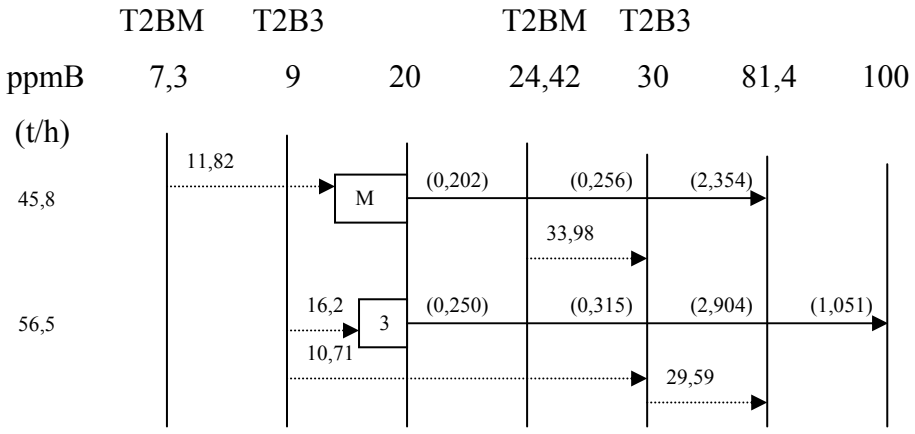


Figura 4.54 – DRF para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos T2 em série, contaminante de referência B

Passo 5: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura 4.55.

Passo 6: Incluir no fluxograma a concentração dos outros contaminantes, conforme mostra a Figura 4.55. Note que o contaminante C também é removido no tratamento T2 (98%) e T3 (50%). Com objetivo de obter as menores concentrações de efluente tratado foi adotado o tratamento T2 para remoção simultânea de C. O tratamento T2 também remove o contaminante A (90%). As vazões de efluente tratado na Figura 4.55 foram calculadas no DFR para o contaminante de referência B.

A vazão total de efluente tratado no fluxograma da Figura 4.55 é de 141 t/h.

A concentração do contaminante A precisa ser ajustada para concentração de descarte de 5 ppmA através da inclusão do tratamento T1 no fluxograma da Figura 4.55, conforme mostra Figura 4.56.

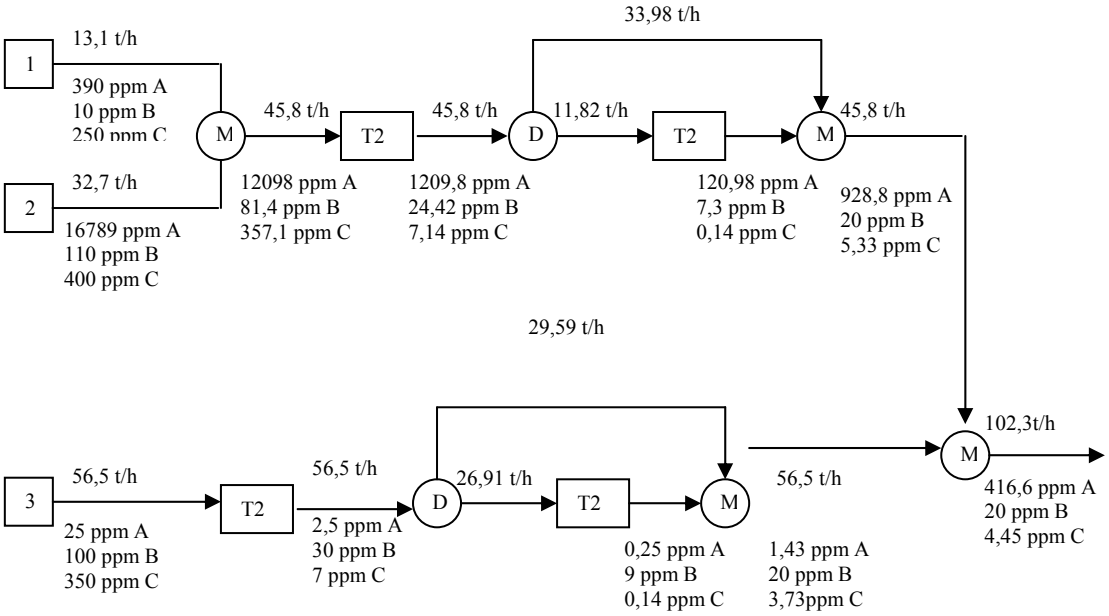


Figura 4.55 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante B.

A vazão total de efluente tratado passa então para 186,8 t/h, com custo anual total de 466.697$/a. Comparando com o resultado da Figura 4.53 com o contaminante A como referência, a vazão de efluente tratado aumentou de 173,1 t/h para 186,8 t/h, e o custo anual total com tratamento aumentou de 463.247,95 $/a para 466.697,05$/a.

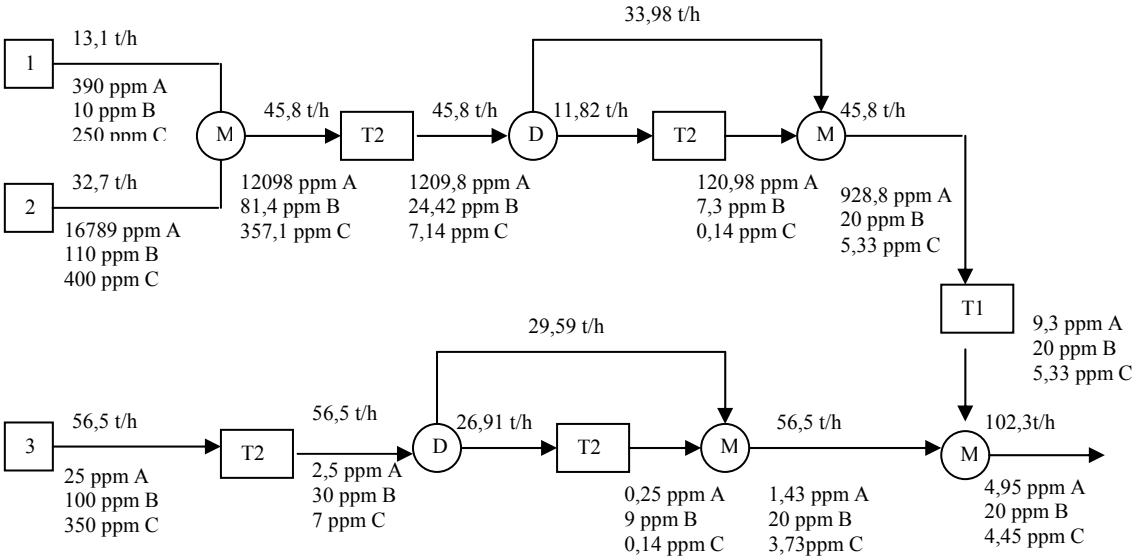


Figura 4.56 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos em série, referência contaminante B

Um segundo exemplo é resolvido para síntese do tratamento distribuído de efluentes, extraído do trabalho de GALAN e GROSSMANN (1998).

Os dados das correntes de efluentes, estão apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17, que contêm dados referentes à vazão e concentração do contaminante nos efluentes e da eficiência dos de tratamentos. A concentração para descarte de ambos os contaminantes é de 10 ppm.

Tabela 4.16 – Dados das correntes de efluentes (GALAN e GROSSMANN, (1998)).

Operação	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)	Δm (kg/h)
1	A	100	40	3,6
	B	20		0,4
2	A	15	40	0,2
	B	200		7,6

Tabela 4.17 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$\%RR_B$
T1	95	0
T2	80	98

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Como o problema apresenta múltiplos contaminantes é necessária a etapa inicial para definir o contaminante de referência, conforme item 4.3.3. Neste exemplo o contaminante de referência é o contaminante B porque este possui a maior quantidade de massa a ser removida e a vazão de efluente a ser tratado satisfaz a remoção dos contaminantes. Assim, o algoritmo DFR é aplicado para o contaminante de referência B.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência B, conforme mostra a Figura 4.57.

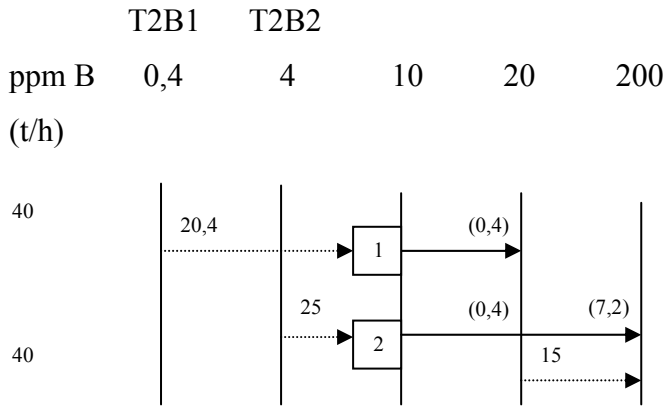


Figura 4.57 – DFR múltiplos contaminantes e tratamentos, contaminante de referência B

A Figura 4.58a mostra o fluxograma para tratamento distribuído dos efluentes.

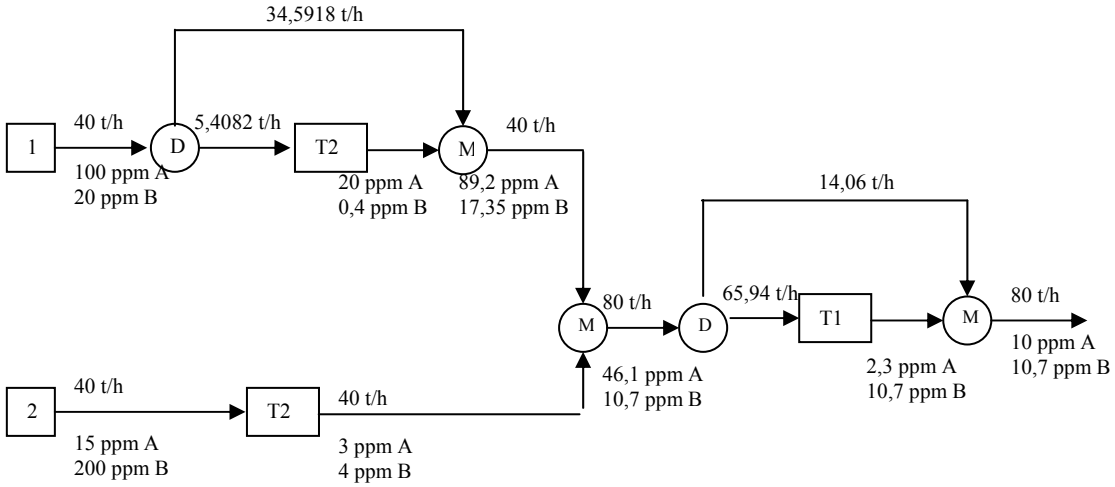


Figura 4.58a – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência B.

A Figura 4.58b mostra o fluxograma com ajuste da vazão para a concentração de descarte de B igual a 10ppm.

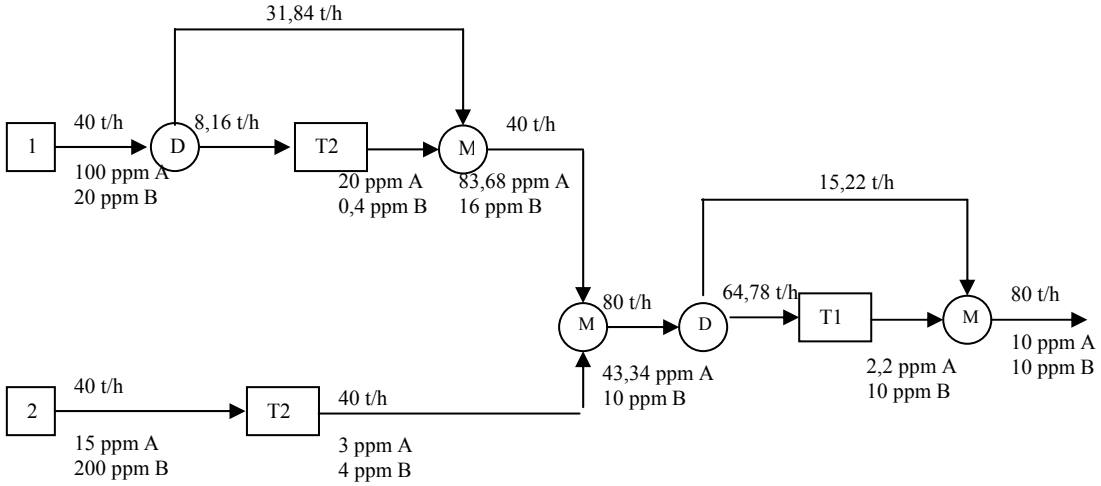


Figura 4.58b – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência B.

A vazão total tratada no fluxograma da Figura 4.58ba é de 112,94 t/h.

O algoritmo foi repetido tomando o contaminante A como referência. A Figura 4.59 apresenta o DFR para o contaminante A.

Passos 1, 2 e 3: Calcular as concentrações de saída dos efluentes tratados utilizando a Eq.(4.1).

As técnicas de tratamento T1 e T2 removem o contaminante A. Utilizando o tratamento T1 com 95% obtêm-se efluente 2 tratado com 0,75 ppmA e o efluente 1 com 5 ppm A. Utilizando o tratamento T2 com 80% obtêm-se efluente 2 tratado com 3 ppmA e da efluente 1 com 20 ppm A.

Dividir o DFR em intervalos de concentração e representar os efluentes conforme mostra a Figura 4.59.

Passo 4: No DFR é calculada a vazão de efluente tratado a partir das concentrações de saída do tratamento, conforme mostra a Figura 4.59.

Passo 5: Síntese do fluxograma conforme mostra a Figura 4.60.

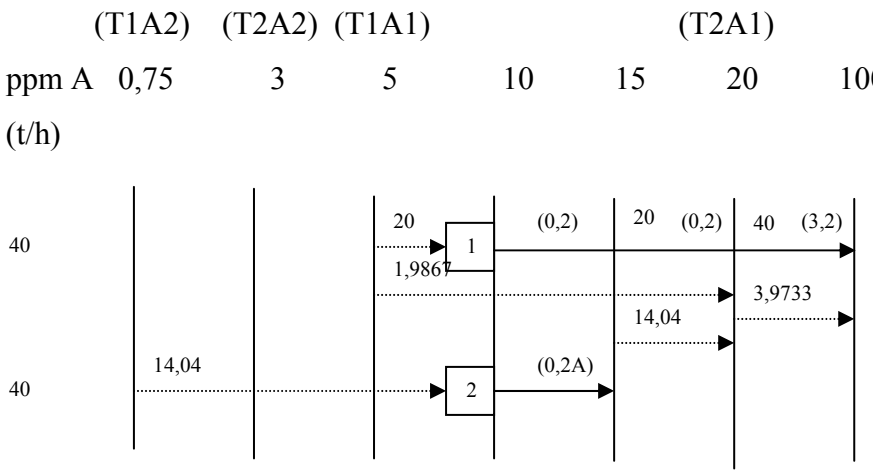


Figura 4.59 – DFR múltiplos contaminantes e tratamentos, contaminante de referência A

Passo 5: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura 4.60.

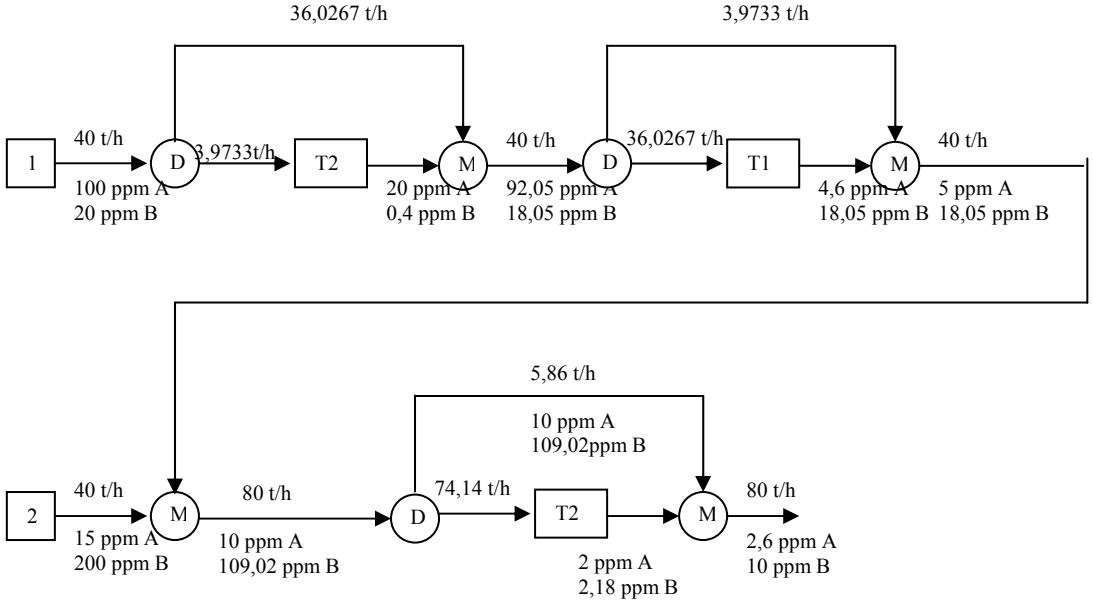


Figura 4.60 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes para múltiplos contaminantes e tratamentos, referência contaminante A

A vazão total tratada de 114,14 t/h.

O resultado para vazão tratada em HÚNGARO (2005) é apenas aproximadamente 2,6 % menor (110 t/h) que o resultado para o contaminante B (112,94 t/h), mas o procedimento aqui proposto é mais rápido. Os resultados obtidos por GALAN e GROSSMANN (1998) foram vazões tratadas totais de 80,8 t/h (PL), 110,9 t/h (PNL).

4.3.5 Síntese do DFR simultânea para múltiplos contaminantes e tratamentos

O objetivo neste item é realizar a síntese do DFR para múltiplos contaminantes simultaneamente, assim não é necessária a etapa inicial realizada anteriormente ao passo 1 e descrita no item 4.3.3, para seleção do contaminante de referência.

São seguidos os mesmos passos para síntese de um contaminante sem a necessidade de determinar o contaminante de referência para resolução do DFR. Em cada intervalo é adotado um contaminante de referência diferente para calcular a(s) vazão(ões) da corrente de efluente no intervalo.

Passo 1: Objetivando reduzir a vazão tratada, a concentração de saída de cada corrente de efluente tratada foi calculada para cada uma das técnicas de tratamento. Para garantir a menor vazão tratada e atender a concentração para descarte, a concentração de efluente tratado de cada contaminante deve ser reduzida até atingir concentração inferior à concentração de descarte, utilizando a Eq. (4.1).

Os efluentes do problema são divididos em intervalos de concentração, limitados pela concentração de descarte dos contaminantes em cursos d´água, definida como efluente para descarte ($C^{e}_{r,H,i}$), e os efluentes com concentrações de contaminantes iguais as de saída das operações, definidos como efluentes internos ($C^{i}_{p,k,i}$). Os efluentes são colocados em ordem crescente de concentração, definindo os intervalos de concentração. As concentrações equivalentes de todos os contaminantes são representadas nos intervalos de concentração. Os valores de concentração que definirão os limites dos intervalos serão dados pela Eq. (4.2)

Caso as concentrações dos contaminantes não possam ser ordenadas, escolher um contaminante de referência para realizar o deslocamento. As concentrações dos contaminantes devem ser deslocadas para possibilitar o cálculo simultâneo da quantidade de massa a ser removida de todos os contaminantes presentes na mesma corrente de efluente. Caso seja necessário adotar um contaminante de referência para **ordenar** as concentrações no DFR, utilizar o contaminante com maior quantidade de massa a ser removida.

Na síntese simultânea as concentrações de todos os contaminantes são representadas no DFR.

Para efluentes com concentração acima da concentração de entrada máxima é realizada a sua mistura (diluição) com correntes de menor concentração. A vazão de mistura deve ser calculada antes da síntese do DFR utilizando efluentes com

concentrações menores que o limite máximo de concentração de entrada para o tratamento. A vazão de mistura é adicionada à vazão do efluente que foi diluído e a nova vazão total é utilizada para calcular as quantidades de massa a serem removidas em cada intervalo. Por outro lado a corrente que teve sua vazão reduzida também precisa ter suas quantidade de massa a ser tratada nos intervalos recalculada.

Para efluente com concentração menor que a concentração de descarte é realizada mistura com efluente de maior concentração do DFR.

Passo 2:As concentrações dos contaminantes nas correntes de efluentes são então representadas por setas, cuja origem é uma caixa de identificação da operação, posicionada na concentração de descarte do contaminante em cursos de água; e o destino, corresponde às concentrações dos contaminantes saída do efluente. As vazões das correntes de efluentes, f_e, são escritas no lado esquerdo do diagrama.

Passo 3:A quantidade de massa removida de cada contaminante j em cada corrente de efluente H e em cada intervalo i (Δm_{Hi}) é calculada pela Eq.(4.3).

Passo 4:Construir DFR incluindo a concentração de saída dos contaminantes calculada através da respectiva técnica de tratamento disponível, conforme estimado no passo 3. Calcular as vazões no DFR seguindo as quatro regras a seguir. Para calcular a mínima vazão de efluente tratado, o procedimento para a construção da rede de transferência de massa no DFR inicia-se no intervalo de menor concentração.

Regra 1: Proceder ao cálculo da vazão de efluente tratada através tratamento externo somente quando não houver efluente "interno" disponível para mistura, tanto em quantidade quanto em qualidade. Na disponibilidade de efluente interno, usar preferencialmente o proveniente da mesma corrente.

Regra 2: Para solução do problema com a menor vazão de efluente tratado calculado para remoção do contaminante, foi priorizado o uso do tratamento externo correspondente a maior eficiência (menor concentração tratada), exceto para tratamentos com concentração de entrada máxima.

Regra 3: No intervalo com concentração de entrada referente a tratamentos externos com concentração de entrada máxima, é priorizado o seu uso.

Regra 4: Quando um tratamento remove simultaneamente mais de um contaminante, adota-se a maior vazão calculada dentre os contaminantes presentes na mesma corrente. A maior vazão garante a remoção total de todos contaminantes da corrente de efluente no intervalo pelo mesmo tratamento.

Adota-se a vazão da corrente tratada igual a maior vazão dos contaminantes, porque: i) a vazão dos contaminantes de uma mesma corrente é considerada sempre a igual e ii) a vazão maior atenderá a quantidade de massa removida de ambos contaminantes, ainda que um deles seja removido em maior quantidade que a meta para descarte.

Regra 5: Para um efluente, a vazão tratada em um certo intervalo de concentração deve transferir a quantidade de massa a ser removida no respectivo intervalo (isto assegura que as concentrações máximas de saída e de descarte não sejam violadas).

Inicialmente são identificados e contados os tratamentos disponíveis em cada intervalo. O cálculo da vazão de efluente a ser tratado segue as Eqs. (4.4), (4.5), (4.6) e (4.7).

Determinadas todas as vazões de efluentes tratados pelos tratamentos externos e efluentes internos (vazões misturadas com outras correntes de efluentes ou de um tratamento interno ao DFR) nos diversos intervalos, determina-se a vazão total tratada de cada efluente.

Passo 5: Desenhar o fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes a partir das informações do DFR. A síntese do fluxograma começa no intervalo de maior concentração.

No fluxograma é verificado se todas vazões e concentrações satisfazem às restrições apresentadas na definição do processo. Caso alguma restrição não seja satisfeita, deve-se incluir novo tratamento, aumentando a vazão de efluente tratada no local onde há a violação da concentração para descarte. Em sistemas com múltiplos contaminantes normalmente o ajuste da concentração de descarte envolve aumento da vazão tratada e até mesmo a inclusão de uma nova técnica de tratamento.

Para garantir a menor vazão tratada e atender a concentração de descarte, a vazão tratada deve ser reduzida no fluxograma final através balanço de massa no último misturador antes do descarte. Este balanço de massa pode ser realizado sempre que todos contaminantes estão com a concentração inferior à concentração máxima limite para o descarte.

Passo 6: Evolução do fluxograma com análise do custo anual total.

4.3.5.1- Exemplo de Aplicação do Algoritmo DFR para síntese simultânea com Múltiplos contaminantes e Múltiplos Tratamentos (GALAN e GROSSMANN, 1998)

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta para síntese simultânea de sistemas de tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos sem concentração máxima de entrada, será resolvido novamente o exemplo do trabalho de Galan e Grossmann (1998).

O problema é resolvido para os contaminantes A e B simultaneamente e os resultados são comparados com os da literatura.

A Figura 4.61 mostra a síntese do DFR simultânea para os contaminantes A e B.

As concentrações dos contaminantes A e B não poderiam ser ordenadas simultaneamente. É necessário deslocar a concentração dos contaminantes (Eq. 2.9) para considerar a transferência simultânea destes entre as correntes e para permitir a representação destes de forma ordenada. O deslocamento considera uma relação linear e constante entre as concentrações de contaminantes na mesma corrente. Assim, a concentração do B foi deslocada para acompanhar a concentração do contaminante A no efluente 2. No efluente 2 a concentração de 15 ppm A corresponde a 200 ppm de B. A concentração final do contaminante A na corrente 1 é 100 ppm A. Foi calculada a concentração de B no efluente 1 correspondente a 15 ppm A (10,55 ppm B).

As concentrações de efluentes tratados para A e B nos tratamentos T1 e T2 foram incluídas no DFR. Com estas foram calculadas as vazões tratadas para A e B. Para a síntese do fluxograma foram utilizadas apenas as maiores vazões do intervalo.

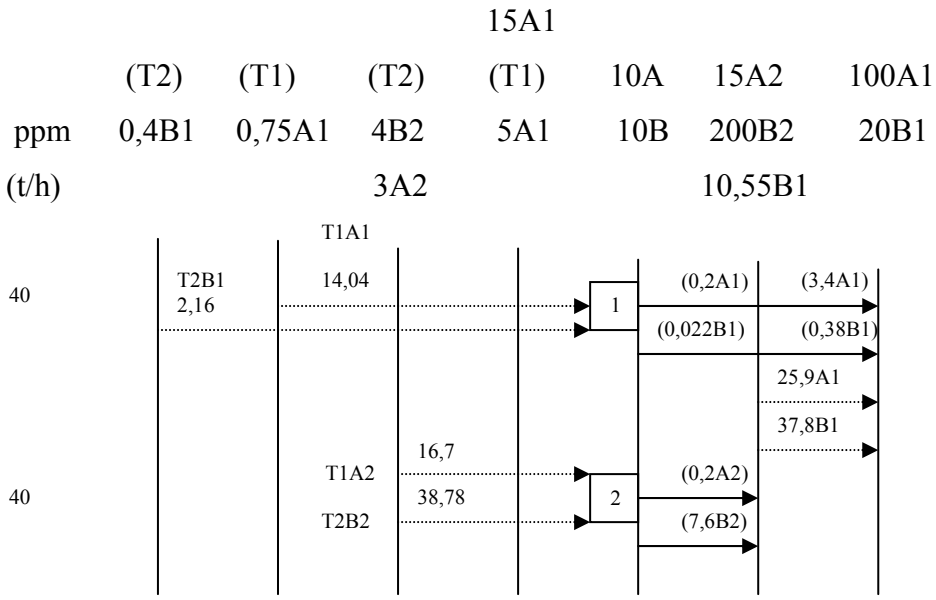


Figura 4.61 – DRF para síntese simultânea com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos

A Figura 4.62 mostra o fluxograma referente ao DFR da Figura 4.61.

A vazão de efluente tratado na operação 1 é de 40 t/h para T1 (contaminante A) e 40 t/h para T2 (contaminante B). A vazão de efluente tratado na operação 2 é dada pelo contaminante B (maior vazão: 38,78 t/h), mas 37,8 t/h foram tratados na operação 1. Faltam tratar neste intervalo 0,947 t/h no tratamento T2.

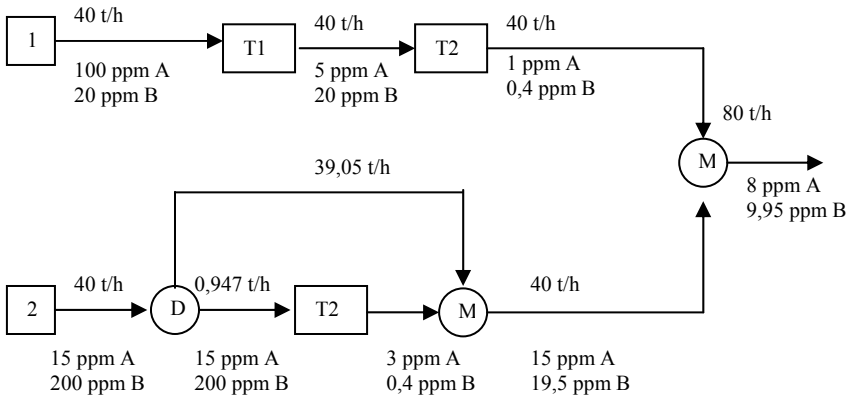


Figura 4.62 – Fluxograma para síntese simultânea do tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes e tratamentos

A vazão total de efluente tratada no fluxograma da Figura 4.62 é de 80,9 t/h.

Na Figura 4.63 é apresentado outro fluxograma referente ao DFR da Figura 4.61. A vazão tratada no efluente 1 não precisou ser reduzida no efluente 2 devido à mistura,

porque existe um efluente tratado com concentração de 20 ppm A que não está representado no DFR. A vazão de 25,9 estaria próxima à vazão tratada em 20 ppm A, e não caracterizaria uma mistura com 25,9 t/h da corrente 2. Assim a corrente 2 precisaria tratar aproximadamente 40 t/h (38,78 t/h) em T2.

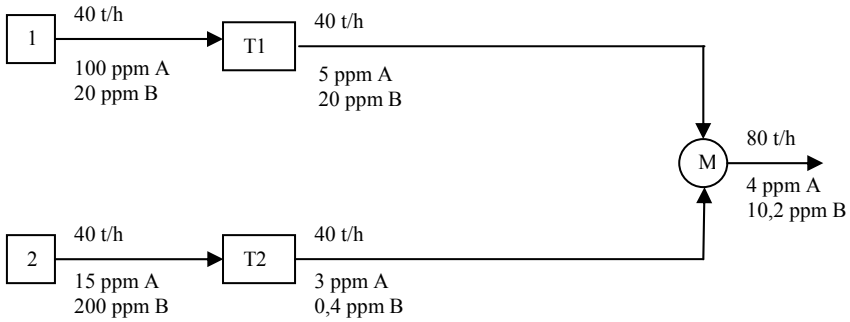


Figura 4.63 - Fluxograma para síntese simultânea do tratamento distribuído de efluentes com múltiplos contaminantes e tratamentos

A vazão total de efluente tratado no fluxograma da Figura 4.63 é de 80 t/h. A Tabela 4.19 compara os resultados na literatura para este exemplo com os obtidos no presente trabalho.

Tabela 4.18 – Comparação dos Resultados

	Vazão tratada (t/h)
Centralizado	144,1
WANG e SMITH (1994)	90
GALAN e GROSSMANN (1998)	80,8 (PL)/110,9 (PNL)
HÚNGARO (2005)	110
DFR (Figura 4.58 Síntese referência B)	111,35
DFR (Figura 4.60 DFR Síntese referência A)	114,14
DFR (Figura 4.62 Síntese simultânea para A e B)	80,95

A menor vazão tratada foi obtida através da síntese do DFR para os contaminantes A e B simultaneamente. Entretanto o procedimento para síntese simultânea com mais de dois contaminantes e dois tratamentos torna o DFR muito grande e com cálculo difícil. Para problemas maiores recomenda-se a algoritmo para múltiplos contaminantes com a escolha de um contaminante de referência para síntese do DFR ou a implementação do algoritmo em computador.

4.4 Discussão dos resultados

O exemplo 1 demonstrou a aplicação do procedimento do DFR para síntese do tratamento distribuído de efluentes de sistemas com um contaminante e um tratamento. Os dados dos efluentes do exemplo 1 foram extraídos de WANG e SMITH (1994). A síntese foi realizada para tratamentos com eficiência de 99%, 98%, 90%, 80% e 60%. A vazão de efluente tratado aumentou com a redução da eficiência. Para reduzir a vazão de efluente tratado é necessário aumentar a eficiência. Dados econômicos não estavam disponíveis para avaliação do fluxograma. Foi demonstrado o procedimento considerando como restrições: tratamentos com concentração de entrada máxima e tratamentos com vazão de entrada máxima, os quais foram resolvidos através da mistura de efluentes e da divisão da vazão do efluente enviados para tratamentos em paralelo respectivamente. A mistura de efluentes é aplicável quando na presença de efluente com concentração inferior a de descarte e na presença de efluente com concentração superior à concentração de entrada máxima. O efluente com concentração inferior à de descarte é utilizado para diluir outros efluentes, reduzindo a vazão de efluente a ser tratado. O efluente com concentração superior à concentração de entrada máxima pode ser diluído para ter a concentração reduzida. Tratamentos em série foram utilizados para que o efluente atinja concentração inferior ou igual à concentração de descarte. O exemplo 2 (WANG e SMITH, 1994) considerou três efluentes com um contaminante e uma técnica de tratamento. O exemplo foi resolvido para tratamentos com eficiências de 99%, 80%, 70% e 50% sem a restrição de concentração de entrada máxima para o tratamento. Para demonstrar o tratamento com concentração de entrada máxima e o tratamento com vazão de entrada máxima foi admitida uma eficiência de 80%. No exemplo 2, o procedimento DFR para tratamento com eficiência de 99% e sem concentração de entrada máxima, obteve vazões de efluentes tratadas de 59,8 t/h, similar aos resultados de WANG e SMITH (1994) (60t/h), HÚNGARO (2005) (61 t/h) e GALAN E GROSSMANN (1994) (59,8 t/h por PNL e 58,4 t/h por PL), considerando erro de 30%.

O exemplo 3 (WANG e SMITH, 1994) considerou dois efluentes, com um contaminante e dois tratamentos com concentrações de entrada máxima. Foi criada uma condição para escolha do tratamento a ser utilizado em cada intervalo, sendo o tratamento de maior eficiência porque gera efluentes com menores concentrações à vazão de efluente tratado. O procedimento DFR para dois tratamentos com concentrações de entrada máxima obteve vazão de efluente tratado de 152 t/h, menor que os resultados de WANG e SMITH (1994) (153t/h) e HUNGARO (2005) (153,7 t/h). A condição para seleção do tratamento a

ser escolhido em cada intervalo leva a um tratamento que gerou a menor concentração de efluente tratado (maior eficiência). Quando este é substituído por um tratamento de menor eficiência a vazão de efluente tratado aumentou para 205,3 t/h. Não estavam disponíveis dados para avaliação econômica dos fluxogramas, mas tratamentos com maior eficiência em geral são mais caros. O fluxograma do DFR para dois tratamentos sem concentração de entrada máxima apresentou vazão de efluente tratado igual a 205,3 t/h quando priorizado o uso do tratamento de menor eficiência e apresentou redução na vazão de efluente a ser tratado (79t/h) quando priorizado o tratamento de maior eficiência.

O exemplo 4 (GALAN e GROSSMANN, 1998) considerou três efluentes com um contaminante e dois tratamentos com concentrações de entrada máxima. Foi necessário misturar os efluentes para reduzir a concentração de entrada no tratamento. No exemplo 4, o procedimento DFR para um contaminante e dois tratamentos apresentou vazão de efluente tratada menor que (92,2 t/h) o resultado de HÚNGARO (2005) (126 t/h) e de GALAN e GROSSMANN (1998) (99,49 t/h).

O exemplo 5 (Kuo e Smith, 1997) considerou múltiplos contaminantes e múltiplas técnicas de tratamentos viáveis sem concentração de entrada máxima. Foi criada uma condição para escolha do contaminante de referência, sendo o escolhido aquele com a maior carga de contaminante a ser removida. O DFR para o contaminante de referência A apresentou resultado de vazão de efluente tratado menor (173t/h) que o método gráfico de Kuo e Smith (1997) (176,7 t/h) e igual à solução por programação matemática de Hernández-Suárez (2004) (173,9 t/h). Dados econômicos das técnicas de tratamento utilizadas neste exemplo estão disponíveis. O custo anual total do fluxograma obtido através do DFR foi de 463.247,95$/a, enquanto o custo anual total do fluxograma obtido pelo método gráfico de Kuo e Smith (1997) foi de 463.000$/a. Para o contaminante B a vazão de efluente tratado no DFR foi de 186,8 t/h.

O exemplo 6 (GALAN e GROSSMANN, 1998) considerou dois contaminantes e dois tratamentos viáveis sem concentração de entrada máxima. O resultado obtido para o contaminante de referência B foi de 112,94 t/h, 2,6% maior que o de HÚNGARO (2005) (110 t/h), o que representa um resultado igual considerando erro de 30% nos valores. Os resultados de GALAN e GROSSMANN (1998) também foram menores, 80,8 t/h (PL) e 110,9 t/h (PNL). Foi proposta uma modificação no DFR para síntese simultânea com múltiplos contaminantes (exemplo 7). A vazão do efluente a ser tratado é calculada em cada intervalo para cada contaminante, sendo adotada a maior vazão calculada no intervalo para tratar o efluente. A síntese simultânea do DFR não escolhe um contaminante de

referência. O DFR modificado obteve a menor vazão de efluente tratada (80,9 t/h) através da resolução do DFR para os contaminantes A e B simultaneamente. Entretanto existem dificuldades em representar no DFR problemas com múltiplos contaminantes simultaneamente, em situações quando estão presentes mais de três contaminantes. Nestes casos é necessário selecionar um contaminante de referência (o contaminante com menor carga a ser tratada) para representar simultaneamente as concentrações dos contaminantes no DFR de forma ordenada.

4.5 Conclusão parcial do capítulo

O procedimento DFR realizou a síntese de fluxogramas viáveis para o tratamento distribuído de efluentes. O procedimento DFR permitiu considerar restrições como tratamentos com concentração de entrada máxima, tratamentos com vazão máxima de entrada, múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos. Para a síntese do fluxograma foram utilizados tratamentos em série para obter concentrações de efluente tratado menores que a concentração de descarte, e em paralelo para considerar tratamentos com vazão máxima de entrada.

A síntese do DFR para tratamento distribuído considerando um contaminante e um tratamento gerou fluxogramas com a mesma configuração que para o tratamento centralizado de efluentes. No tratamento centralizado pode ser utilizado um número menor de equipamentos, mas de maior capacidade para processar uma maior vazão. Para decidir entre a melhor configuração para um contaminante é necessária uma avaliação econômica dos fluxogramas do tratamento centralizado e distribuído.

A síntese do DFR considerando simultaneamente os múltiplos contaminantes presentes gerou fluxogramas com menores vazões de efluente tratado e menor custo anual total que os fluxogramas gerados a partir de um contaminante de referência. Caso seja necessário escolher um contaminante de referência, optar pelo de maior carga a ser tratada para garantir a síntese com o tratamento simultâneo de contaminantes e com as menores vazões tratadas. Pode ser necessário um ajuste para outros contaminantes no fluxograma final. É necessário aprimorar a representação simultânea de mais de três contaminantes no DRF de forma ordenada de concentrações.

A síntese de sistemas de tratamento distribuído de efluentes através do procedimento DFR é rápida e pode ser implementada computacionalmente. O fluxograma final gerado pelo DFR também pode ser aprimorado através da evolução quando dados econômicos das técnicas de tratamento estão disponíveis.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

O problema de minimização da vazão de consumo de água e de efluentes gerados pode ter dois enfoques: minimizar a vazão ou minimizar o custo anual total. Para problemas que envolvam técnicas de tratamento ou regeneração o resultado para a mínima vazão de efluentes pode não corresponder ao mínimo custo anual total. Assim, é imprescindível calcular o custo anual total do tratamento a partir de cada vazão de efluente que é enviada para tratamento.

O procedimento do Diagrama de Fontes de Água foi estendido para o caso de regeneração diferenciada de múltiplos contaminantes. Foram propostos dois algoritmos para minimização de efluentes utilizando a regeneração diferenciada com o reúso ou reciclo. O primeiro algoritmo selecionou o regenerador com o mínimo custo anual total (MCAT) e apresentou resultados melhores que o segundo procedimento, o algoritmo com a seleção do regenerador baseada na concentração de entrada mínima (CEM), porém a utilização do algoritmo depende dos dados disponíveis.

Foi identificado que para haver diminuição do consumo de água utilizando água regenerada, a concentração do efluente a ser regenerado deve ter um valor acima da concentração *pinch* e atingir um valor abaixo da concentração *pinch*.

O sistema de regeneração gerado através do método CEM não identifica os tratamentos utilizados e fornece apenas as metas de eficiências para possibilitar o reúso ou reciclo do efluente. O procedimento proposto para síntese do sistema de tratamento de efluentes líquidos utilizou estas metas de eficiência e dados de caracterização da corrente de efluente, como as propriedades físicas, químicas e estruturais dos contaminantes, para selecionar e determinar a seqüência das técnicas de tratamento. Entretanto, a dificuldade deste método está na síntese do sistema de tratamento de processos envolvendo contaminantes agrupados como sólidos suspensos, DQO e DBO, que são usualmente utilizados como parâmetros de controle da poluição de efluentes líquidos. Para contornar esta dificuldade foram incluídos tratamentos específicos para estes contaminantes com critérios e limites de concentração destes parâmetros.

Para a síntese do tratamento final e distribuído de efluentes foi desenvolvido o algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeito (DFR) para gerar fluxogramas com a mínima

vazão de efluente tratada no descarte considerando restrições como: múltiplos contaminantes, tratamentos com concentração de entrada máxima e tratamentos com vazão de entrada máxima.

A síntese do DFR simultânea para todos os contaminantes presentes na corrente de efluente apresentou o melhor resultado para a mínima vazão de efluente tratado. Entretanto ao longo da síntese do DFR simultâneo, o custo do tratamento poderia ter sido calculado para vazão estimada para cada contaminante utilizando o respectivo tratamento, e ser utilizado como critério para seleção da técnica de tratamento com custo anual total mínimo. Além disso, existe a dificuldade em representar no DFR para síntese simultânea com múltiplos contaminantes, quando os sistemas possuem grande número de correntes de efluentes e de tratamentos, o que justificaria a implementação do método proposto em programa computacional.

O procedimento de síntese de tratamento distribuído de efluentes não considerou dados econômicos como critério para seleção da técnica de tratamento. Como trabalho futuro podem ser determinadas as vazões de efluente tratado com todas as técnicas disponíveis. A técnica referente ao menor custo anual total seria então selecionada.

A integração do sistema hídrico completo de uma planta industrial pode ser gerada utilizando os três procedimentos desenvolvidos neste trabalho. Foi possível realizar a síntese do sistema hídrico completo de dois exemplos extraídos de Karuppiah e Grossmann (2006).

Existe grande dificuldade em medir vazões e obter amostras de efluentes para análise nos processos industriais. Estes dados precisam ser estimados em diversos pontos com informações advindas da experiência ou através de balanços de massa. Dessa forma os dados obtidos em plantas industriais, como valores de vazões e concentrações, estes podem apresentar grandes incertezas devido ao erro de medição.

DE uma forma geral, os algoritmos forneceram cenários com diferenças estruturais, porém com custos semelhantes, o que torna-se uma vantagem, possibilitando a escolha do cenário mais parecido com o fluxograma industrial.

Como sugestões podem ser atribuídas novas aplicações para os procedimentos desenvolvidos neste trabalho e melhorias quanto a considerações do custo de tratamentos na síntese através do DFR.

O procedimento apresentado no capítulo 4, para síntese do sistema de tratamento final de efluentes, poderia ter como meta uma concentração que permitisse a reutilização do efluente final ao invés da meta de concentração para descarte. Esta reutilização do

efluente final poderia ser em outra sub unidade da planta, uma vez que o consumo de água na unidade geradora do efluente poderia estar previamente minimizado através de reuso ou regeneração e reuso com o procedimento DFA.

Referências

Acevedo, J; Pistikopoulos, E.N.; "Stochastic optimization based algorithms for process synthesis under uncertainty"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 22, n.º 4/5, pp. 647-671, 1998.

Alexander, B.; Barton, G.; Petrie, J.; Romagnoli, J.; "Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 24, pp. 1195-1200, 2000.

Alva-Argáez, A; Kokossis, AC.; Smith, R.; "Wastewater minimisation of industrial systems using an integrated approach", **Computers and Chemical Engineering**, vol.22, Suppl., pp. S741-S744, 1998.

Alva-Argáez, A; Kokossis, A.C.; Smith, R.; "The design of Water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition", **Chemical Engineering Journal**, vol.128, pp. 33-46, 2007.

Asenjo, J.A; Maugeri, F.;"An expert system for selection and synthesis of protein purification process"; **American Chemical Society**, pp. 358-378, 1992.

Bandyopadhyay, S., Ghannekar, M.D.; Pillai, H.K.; "Process Water Management", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.45, pp. 5287-5297, 2006.

Bagajewicz, M.J.; "A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 24, n.º 9, pp.2093-2115, 2000.

Bagajewicz, M.J., Rivas; "A robust method to allocate distributed treatment units in water utilization systems in process plants"; Proceeding of the AIChE. Topical Conference: Energy and Environmental ; Process Integration Material and Energy, Los Angeles, 2000a.

Bagajewicz, M.J., Rivas, M.; Savelski, M.J.; "A robust method to obtain optimal and sub-optimal design and retrofit solutions of water utilization systems with multiple contaminants in process plants"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 24, pp.1461-1466, 2000b.

Bueb, M.; "Descentralized waste water treatment in the chemical industry"; Colloquium of the Foeder-verein Chemieingeniurwesen Aachen e.V., October, 1989 *apud*

Cano-Ruiz, J.A; McRae, GJ; "Environmentally conscious chemical process design"; **Annual review of energy and the environment**, vol. 23, pp. 499-536, 1998.

Cardona, E.; Piacentino A.; Marchese F.; "Energy saving in two stage reverse osmosis systems coupled with ultrafiltration process". **Desalination**, vol. 184, pp. 125-137, 2005.

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

Castro, P.; Matos, H.; Fernandes, M.C.; Nunes, C.D.; "AquoMin: A software for mass-exchange network design. In EPMESC VII Proceedings, vol. 2 (pp. 1217-1226). Elsevier.

Castro P.M., Matos H.A., Novais A.Q. (2007). An efficient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems. **Resources Conservation & Recycling**, 50, 158-185.

Cavin, L.; Dimmer, P.; Fischer, U.; Hungerbühler, K.; "A model for waste treatment selection and costing under uncertainty"; **Process Design and Control**, vol. 40, pp. 2252-2259, 2001

Chang, C.T.; Li, B.H.; "Improved Optimization Strategies for Generationg Practical Water-Usage and Treatment Network Structures"; **Ind. Eng. Chem. Res**., vol. 44, pp. 3607-3618, 2005.

Constantinou, L.; Bagheppour, K; Gani, R.; Klein. Wu, D.T.; "Computer aided product design: problem formulations, methodology and applications"; **Computers Chemical Engineering**, vol. 20, n.º 6/7, pp. 685-702, 1996.

Cziner, K.; Tuomaala, M.; Hurme, M.; "Multicriteria decision making in process integration"; **Journal of Cleaner Production**, 2004, article in press.

Delgado, B.E.P.C. 2003; **Minimização de Efluentes em Plantas Industriais – Extensão do algoritmo Diagrama de Fontes de Água para Regeneração Diferenciada**, Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/DEQ/UFRJ, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIPPR Tables of Physical Thermodynamic Properties of Pure Compounds, AIChE, New York, 1983.

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

Douglas, J.M.; "A hierarchical decision procedure for process synthesis"; **AIChE Journal**, vol. 31. n.º 3, pp. 353-362, March, 1985.

Douglas, J.M.; "**Conceptual Design of Chemical Process**"; McGraw-Hill Editions, Chemical Engineering Series, McGraw Hill Book Company, 1988.

Douglas, J.M.; "Synthesis of separation system flowsheets'; **AIChE Journal**, vol. 41, pp. 2522-2536, 1995.

Doyle, S.J.; Smith, R.; "Targeting water reuse with multiple contaminants"; **Trans. IchemE**, Part B, vol. 75, n.º 3, pp. 181-189, 1997.

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.

Dunn, R.F.; Wenzel, H;"Process integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 2: Design for multiple contaminants"; **Clean Products and Processes**, vol.3, nº 3, pp. 319-329, November, 2001.

Eckenfelder, W.W.; "**Industrial Water Pollution Control**"; McGraw Hill, McGraw Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 2.º edition, 1989.

Eden, M.R.; Jorgensen, S.B.; Gani, R.; El-Halwagi; M.M.; "A novel framework for simultaneous separation process and product design"; **Chemical Engineering and Processing**; vol. 43, pp. 595-608, 2004.

El-Halwagi, M.M.; Manousiouthakis, V.; "Mass exchanger networks"; **AIChE Journal**, vol. 35, n.º 8, pp. 1233, 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, 1990.

El-Halwagi, M.M.; Hamad. A.A; Garrison, G.W.; "Synthesis of Waste Interception and Allocation Networks"; **AIChE Journal**, vol. 42, n.º 11, pp. 3087-3101, 1996.

El-Halwagi, M.M.; Gabriel, F.; Harell, D.; "Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks", **Ind. Eng. Chem. Res**., vol. 42, pp. 4319-4328, 2003.

El-Halwagi, M.M.; Glasgow, I.M.; Quin, X.Y.; Eden, m.r.; "Property integration: componentless design techniques and visualization tools", **AIChE Journal**, vol. 50, n.º 8, pp. 1854-1869, August, 2004.

Feng, X.; Bai, J.; Zheng, X.; "On the use of graphical method to determine the targets of single-contaminant regeneration recycling water systems", **Chemical Engineering Science**, vol. 62, pp. 2127-2138, 2007.

Feng, X.; Seider, W.D.; "New Structure and Design Methodology for Water Networks"; **Process Design and Control**; vol. 40, pp. 6140-6146, 2001.

Fien, G; Liu, Y; "Heuristic synthesis and shortcut design of separation process using residue curve maps – a review"; **Industrial & Engineering Chemistry Research**; vol. 33, n.º 11, pp. 2505-2522, 1994.

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.

Gabriel, F.B.; El—Halwagi; "Simultaneous synthesis of waste interception and material reuse networks: Problem reformulation for global optimization"; **Environmental Progress**, vol. 24, n.º 2 pp. 171-180, 2005.

Galan B., Grossmann I.E.; "Optimal design of distributed wastewater treatment networks", **Ind Chem Res**, vol. 37, pp 4036-4048, 1998.

Gani, R.; Sorensen, E.L.; Perregaard, J.; "Design and analysis of chemical process through DYNSIM"; **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 31, pp. 244-254, 1992.

Gani, R; Hytoft, G; Jaksland, C.; Jensen, K.; "An integrated computer aided system for integrated design of chemical process"; **Computers Chemical Engineering**, vol. 21, n.º 10, pp. 1135-1146, 1997.

Gani, R.; Constantinou, L.; "Molecular structure based estimation of properties for process design"; **Fluid Phase Equilibria**, vol. 116, pp. 75-86, 1996.

Giovanoglou, A.; Barlatier J.; Adjiman, C.S.; Pistikopoulos, E.N.; Cordiner, J.L.; "Optimal solvent design for batch separation based on economic performance", **AICHE Journal**, vol. 49, n.º 12, pp. 3095-3109, DEC, 2003.

Gomes, J.F.S.; (2002) "**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.

Gomes J.F.S., Queiroz E.M., Pessoa F.L.P. Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. Journal of Cleaner Production 2007a; 15: 474-485.

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, submitted, 2007b.

Gómez, J.; Savelski, M.& Bagajewicz, M.; "On a systematic design procedure for water utilization systems in refineries and process plants"; **Chemical Engineering Communications**, submitted, 2000.

Gómez, J.; Savelski, M.& Bagajewicz, M.; "On a systematic design procedure for single component water utilization systems in process plants"; **Chemical Engineering Communications**, vol. 186, p. 183 – 203, 2001.

Gravila, I. S. e Idema, P.; " Phenomena-driven process design, a knowledge-based approach"; **Computers & Chemical Engineering**, vol. 20, p. S103-S108, 1996.

Gross, B; Roosen, P.; "Total process optimization in chemical engineering with evolutionary algorithms"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 22, Suppl., pp. S229-S236, 1998.

Grossmann, I.E.; Daichendt, M.M.; "New Trends in Optimization-based approaches – to process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering**, Vol. 20, n.º 6-7. pp. 665-683, 1996.

Gundersen, T.; "Achievements and future challenges in industrial design applications of process systems engineering"; In: 4th International Symposium on process systems engineering, 1991.

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.

Guia do usuário. CEDAE. Disponível em www.cedae.rj.gov.br. Acesso em: Março de 2006.

Hallale, N., Fraser, D.M.; "Capital cost targets for mass exchange networks. A special case: Water minimization", **Chemical Engineering Science**, vol. 53, n.º 2, pp. 293 - 313, 1998.

Hallale, N., Fraser, D.M.; "Capital and total cost targets for mass exchange networks. Part 1: Simple capital cost models", **Computers and Chemical Engineering**, vol. 23, pp. 1661 - 1679, 2000a.

Hallale, N., Fraser, D.M.; "Capital and total cost targets for mass exchange networks. Part 2: Detailed capital cost models", **Computers and Chemical Engineering**, vol. 23, pp. 1681 - 1699, 2000b.

Hallale, N.; "A new graphical targeting method for water minimization"; **Advances in Environmental Research**; 6, p.377-390; 2002.

Hassan, A.M.; Al-Sofi, M.A.K.; Al-Amoudi, A.S.; Jamaluddin, A.T.M.; Farooque, A.M.; Rowaili, A.; Dalvi, A.G.I.; Kither, N.M.; Mustafa, G.M.; Al-Tisan, I.A.R.; A New approach to membrane and thermal seawater desalination process using nanofiltration membranes (part 1); **Desalination**, vol. 118, p. 35-51, 1998.

Henley, E.J. e Seader, J.D.; "**Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**"; John Wiley & Sons, New York, 1981.

Higa, C.M.; Delgado, B.E.P.C.; Queiroz, E.M.; Pessoa, F.L.P.; "Minimização do Consumo de Água: O Caso de Uma Refinaria de Petróleo"; **Revista Ciência e Tecnologia**, vol. 8, nº1, 2008.

Higgins, T.E.; **Hazardous Waste Minimization Handbook**, Lewis, 1989 *apud* Wang Y.P. e Smith R.; "Design of Distributed Effluent Treatment Systems"; **Chemical Engineering Science**, vol.49, n.18, pp. 3127-3145, 1994.

Hostrup, M.; Harper, M. P.; Gani, R., "Design of environmentally benign process: integration of solvent design and separation process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering**, vol. 23, p. 1395-1414, 1999.

Hostrup, M.; Gani, R; Kravanja, Z; Sorsak, A; Grossmann, I; "Integration of thermodynamic insights and MINPC optimization for the synthesis, design and analysis of process flowsheets"; **Computers & Chemical Engineering**, vol. 25, pp. 73-83, 2001.

Huang, C.H.; Chang, C.T.; Ling, H.C..; Chang, C.C.; "A Mathematical Programming Model for Water Usage and Treatment Network Design'; **Industrial Engineering Chemistry Research**; vol. 38, pp. 2666-2679, 1999.

Hungaro, L.M., "**Desenvolvimento de algoritmo para síntese de tratamento distribuído de efluentes líquidos"**, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.

Idaho (National Engineering Laboratory) Waste Treatment Technologies. ECG-WMO-10244, V.13. Idaho Falls, 1992 apud Mierzwa, J.C.; Hespanhol, I.; **Água na Indústria – Uso racional e Reúso**, Oficina dos textos, São Paulo, 2005.

Jaksland, C.A., Gani, R., Lien, K.M.; "Separation Process Design and Synthesis based on Thermodynamic Insights"; **Chemical Engineering Science**, vol. 50, n.º3 pp. 511-530, 1995.

Jaksland, C. e Gani, R.; "An integrated approach to process/product design and synthesis based on properties-process relationship"; **Computers & Chemical Engineering,** vol. 20, pp. S151-S156, 1996.

Jaksland, C.; Hytoft, G.; Gani, R.; "Computer aided process design and optimization with novel separation units"; **Applied Thermal Engineering**, vol. 17, n.º 8-10, pp. 973-980, 1997.

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.

Justanieah, AM.; Manousiouthakis, V.; "IDEAS approach to the synthesis of globally optimal separation networks: application to chromium recovery from wastewater"; **Advances in Environmental Research**, vol. 7, pp. 549-562, 2003.

Karuppiah, R.; Grossmann, I.E.; "Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical process"; **Computers and Chemical Engineerin**g, vol.30, pp. 650-673, 2006.

Kheawhom, S; Hirao, M; "The sustainable Process Index. A new Dimension in ecological Evaluation", **Ecological Engineering**, vol. 6, pp. 241-258, 1996.

Kheawhom, S. e Hirao, M.; "Decision support tools for process design and selection"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 26, pp. 747-755, 2002.

Kheawhom, S. e Hirao, M.; "Decision support tools for environmentally benign process design under uncertainty"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 28, pp. 1715-1723, 2004a.

Kheawhom, S. e Hirao, M.; "Environmental benign Separation process synthesis"; **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 37 (2), pp. 243-252, 2004b.

King, C.J.; **Separation Process**, 2.ª ed., McGraw- Hill Chemical Engineering Series, McGraw- Hill Book Co., New York, 1980.

Kirkwood, R.L.; Locke, M.H.; Douglas, J.M.; "A prototype expert system for synthesizing chemical process flowsheets"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 12, pp. 329, 1988, apud Grossmann, I.E.; Daichendt, M.M.; "New Trends in Optimization-based approaches – to process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering**, Vol. 20, n.º 6-7. pp. 665-683, 1996.

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**, vol. 8, pp. 151-171, 2003.

Kovács, Z.; Ercsey, Z.; Friedler, F.; Fan, L.T.; "Separation-network synthesis: global optimum through rigorous super-structure'; **Computers and Chemical Engineering Networks**, vol. 24, pp. 1881-1900, 2000.

Kuo, W.C.J., Smith, R., "Effluent Treatment System Design", **Chem Eng Science**, vol. 52, n 23, pp 4273-4290, 1997.

Kuo, W.C.J., Smith, R.; "Designing for the interactions between water-use and effluent treatment"; **Transactions of International Chemical Engineering,** Part A; vol. 76, pp. 287-301, 1998. *apud* Bagajewicz, M.J.; "A review of recent design procedures for

water networks in refineries and process plants"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 24, n.º 9, pp.2093-2115, 2000.

Lankford, P.W.; Eckenfelder, W.W.Jr. e Torrens KD.; "Reducing wastewater toxicity"; **Chemical Engineering**, November, vol. 7, pp. 72-81, 1988.

Lee, S; Park, S; "Synthesis of mass exchange network using process graph theory"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 20, Suppl., pp. S201-S205, 1996.

Lee, S.; Grossmann, L.E.; "Global optimization of nonlinear generalized disjunctive programming with bilinear equality constraints: Applications to process networks. **Computers and Chemical Engineering**, vol. 27, pp. 1557-1575, 2003.

Leprince, R. **Conversion Processes. Petroleum Refining**, vol. 3. Institut Français du Petróle Publications, Editions Technip, Paris, 2001.

Li, M.R.; Harten, P.F.; Cabezas, H; "Experiences in designing solvents for the environmental"; **Industrial & Engineering Research**, vol. 41 (23), pp. 5867-5877, nov. 13, 2002.

Li, X. e Kraslawski, A; "Conceptual process synthesis: past and current trends", **Chemical Engineering and processing**, vol.43 p. 589-600, 2004.

Lienqueo, M.E.; Leser, E.W.; Asenjo, J.A.; "An expert system for the selection and synthesis of multistep protein separation process"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 20, suppl., pp. S189-S194, 1996.

Lienqueo, M.E.; Asenjo, J.A.; "Use of expert systems for the synthesis of downstream protein process"; **Computers and Chemical Engineering**; vol. 24, pp. 2339-2350, 2000.

Linninger, A.A.; Chakraborty, A.; "Synthesis and optimization of waste treatment flowsheets"; **Computers and Chemical Engineering** , vol.23, pp.1415-1425, 1999.

Linninger, A.A.; Chakraborty, A.; "Plant-wide management. 1. Synthesis and multiobjective design"; **Ind. Eng. Chem. Res.** , vol.41, pp.4591-4604, 2002.

Linninger, A.A.; Chakraborty, A.; "Plant-wide management. 2. Decision making under uncertainty"; **Ind. Eng. Chem. Res.** , vol.42, pp.357-3694, 2003.

Linninger, A.A.; Chakraborty, A.; "Optimal waste reduction and investment planning under uncertainty"; **Computers and Chemical Engineering**, vol.28, pp.1145-1156, 2004.

Magalhães, C.C.; **Minimização de efluentes aquosos em refinarias usando DFA – Análise da utilização de Processos de Regeneração**, Projeto Final de Curso de Graduação, EQ/UFRJ, 2005.

Mahalec V.; Motard, R.L.; "Evolutionary search for an optimal limiting process flowsheet"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 1, pp. 149, 1977b *apud* Grossmann, I.E.; Daichendt, M.M.; "New Trends in Optimization-based approaches – to process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering***,* Vol. 20, n.º 6-7. pp. 665-683, 1996.

Mahalec V.; Motard, R.L.; "Procedures for the initial design of chemical processing systems"; **Computers and Chemical Engineering;** vol. 1, pp. 57, 1977a Grossmann, I.E.; Daichendt, M.M.; "New Trends in Optimization-based approaches – to process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering**, Vol. 20, n.º 6-7. pp. 665-683, 1996.

Manan, Z.A.; Tan, Y.L.; Foo, D.C.Y.; "Targeting the minimum water flowrate using water cascade analysis technique"; **AIChE Journal,** vol. 50, nº12, pp 3169-3183, 2004.

Mann, J.G.; Liu, Y.A. Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization.McGraw Hill, New York, 1999.

Marcoulaki, E.C.; Kokossis, AC.; "On the development of novel chemicals using a systematic synthesis approach. Part II. Solvent design"; **Chemical Engineering Science**, vol 55, pp. 2547 – 2561, 2000b.

McCarthy, E.; Fraga, E.S.; Ponton, J.W.; "An automated procedure for multicomponent product separation"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 22, Suppl. pp. S77-S84, 1998.

Mierzwa, J.C.; Hespanhol, I.; **Água na Indústria – Uso racional e Reúso**, Oficina dos textos, São Paulo, 2005.

Minkin, V.I.; Osipov, O.A.; Zhdanov, Y.A.; **Dipole Moments in Organic Chemistry**, Plenum Press, New York-London, 1970.

Mishra P.N.; Fan, L.T.; Erickson L.E.; "Application of mathematical optimization techniques in computer aided design of wastewater treatment systems, water-1974:II municipal waste treatment"; **AIChE Journal**, vol. 71, pp. 136-153, 1975 *apud* Wang Y.P. e Smith R.; "Design of Distributed Effluent Treatment Systems"; **Chemical Engineering Science**, vol.49, n.18, pp. 3127-3145, 1994.

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

Nishida, N.; Stephanopoulos, G.; Westerberg, A.W.; "A review of process synthesis"; **AIChE Journal**, vol. 27, n.º3, pp. 321-351, 1981.

Noureldin, M.B.; El-Halwagi, M.M.; "Interval-based targeting for pollution preventing via mass integration"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 23, pp. 1527-1543, 1999.

Ng, D.K.S.; Foo, D.C.Y.; Tan, R.R.; "Targeting for Total Water Network. 1. Waste Stream Identification"; **Ind Eng. Chem. Res.**, vol. 46, pp. 9107-9113, 2007a.

Ng, D.K.S.; Foo, D.C.Y.; Tan, R.R.; "Targeting for Total Water Network. 2. Waste Stream Targeting and Interactions with water system elements"; **Ind Eng. Chem. Res.**, vol. 46, pp. 9114-9125, 2007b.

Olesen, S.G.; Polley, S.G.;"A simple methodology for the design of water networks handling single contaminants"; **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, Part A, vol. 75, 1997 *apud* Bagajewicz, M.J.; "A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 24, n.º 9, pp.2093-2115, 2000.

Pajula, E.; Seuranen, T.; Koiranen, T.; Hurme, M.; "Synthesis of separation process by using case-based reasoning"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 25, pp. 775-782, 2001.

Parthasarathy, G.; Dunn, R.F.; El-Halwagi, M.M.; "Development of Heat-Integrated evaporation and crystallization networks for ternary wastewater systems. 1. Design of the separation system", **Ind. Eng. Chem**. **Resource**, vol. 40, pp. 2827-2841, 2001a.

Parthasarathy, G.; Dunn, R.F.; El-Halwagi, M.M.; "Development of Heat-Integrated evaporation and crystallization networks for ternary wastewater systems. 2. Interception task Identification for the separation and allocation network", **Ind. Eng. Chem**. **Resource**, vol. 40, pp. 2842-2856, 2001b.

Perlingeiro, C.A.G.; **Engenharia de Processos**, Ed. Edgard Blücher, 2005 .

Perry & Chilton, **Manual de Engenharia Química**. Japan: McGraw-Hill Book Co, 1984.

Prakopol, D.; Srinophakun, T.; "GAPinch: genetic algorithm toolbox for water pinch technology"; **Chemical Engineering and Processing**, vol. 43, pp. 203-217, 2004.

Prakash, R.; Shenoy, U.V.; "Targeting and design of water networks for fixed flowrate and fixed contaminant load operations"; **Chem. Eng. Sci**.; vol. 60(1); pp.255-268, 2005.

Prausnitz, J.M.; "**Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**", McGraw-Hill, 1969.

Peters, M.S.; Timmerhaus, K.D.; "**Plant Design and Economics for Chemical Engineers**", McGraw-Hill, Inc. 4.ª ed., 1991.

Plano Nacional de Recursos Hídricos, 2006. Disponível em: http://www.ana.gov.br/pnrh.cnrh-srh.pdf. Acesso em: 16 de Jan. 2007.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling B.E.; "**The properties of gases & liquids**"; McGraw-Hill International Editions, 1988.

Relvas, S; Matos, H.A.; Fernandes, M.C.; Castro, P; Nunes, C.P.; "AquoMin: A software tool for MAss- Exchange Networks targeting and design"; Computers and Chemical Engineering; submitted, 2007.

Rudd, D.F.; Powers, G.J.; Siirola, J.J.; "**Process Synthesis**"; Prentice-Hall, Inc. New Jersey, USA, 1973.

Santos, R.P. 2007; **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.

Savelski, M.; Bagajewicz, M.; "On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with single contaminants"; **Chemical Engineering Science**, vol. 55, n.º 21, pp. 5035-5049, 2000.

Savelski, M.; Bagajewicz, M.; "On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants"; **Chemical Engineering Science**, vol. 58, pp. 5349-5362, 2003.

Siirola, J. e Rudd, D; "Computer-aided synthesis of Chemical Process Designs", **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol. 10, n.º 3, 1971.

Siirola, J.J.; "Strategic process synthesis: advances in the hierarchical approach"; **Computers & Chemical Engineering**; vol. 20, Suppl. Pp. S1637-S1643, 1996.

Smith, R.; Linnhoff, B.; "The design of separations in the context of overall process"; **Chemical Engineering Res. Des**., vol. 66, pp. 195-288, May, 1988, *apud* Gundersen, T.; "Achievements and future challenges in industrial design applications of process systems engineering"; In: 4th International Symposium on process systems engineering, 1991.

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbot, M.M.; **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**; LTC editora, 5.ªedição, 2000.

Steffens M.A., Fraga E.S., Bogle I.D.L.; "Synthesis of bioprocesses using physical properties data"; **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 68, n.º 2, pp. 218-230, Abril, 1999/2000.

Suarez R H , Fernandez, J C, Zamora JM, Superstructure decomposition and parametric optimization approach for the synthesis of distributed wastewater treatment networks, **Ind Chem Res**, vol. 43, pp 2175-2191, 2004.

Szitkai, Z.; Lelkes, Z.; Rev., E.; Fonyo, Z.; "Handling of removable discontinuities in MINLP models for process synthesis problems, formulations of the Kremser equation", **Computers and Chemical Engineering**, vol. 26, pp. 1501-1516, 2002.

Takama, N., Kuriyama, T., Shiroko, K., Umeda, T.; "Optimal water allocation in a petroleum refinery"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 4, pp. 251-258, 1980.

Tan, R.R.; Cruz, D.E.; "Synthesis of robust water reuse networks for single-component retrofit problems using symmetric fuzzy linear programming"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 28, pp. 2547-2551, 2004.

Tan, R.R.; Ng, D.K.S.; Foo, D.C.Y.; "Targeting for total water network. 1. waste stream identification"; **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 46, pp 9107-9113, 2007.

Tan, R.R.; Ng, D.K.S.; Foo, D.C.Y.; "Targeting for total water network. 2. waste treatment targeting and interactions with water system elements"; **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 46, pp 9114-9125, 2007.

Tsai, M, Chang, C, "Water usage and treatment network design using genetic algorithms", **Industrial Engineering Chemistry Research**, vol. 40, pp 4874-4888, 2001.

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

Tundisi, J.G.; **Água no século XXI: enfrentando a escassez**; Rima Editora, São Paulo, Brasil, 2003, 247 p.

Tyteca, D.; "Nonlinear programming model of wastewater treatment plant"; **Journal of Environmental Engineering Div.**, ASCE 107, pp. 747-765, 1981 *apud* Wang Y.P. e Smith R.; "Design of Distributed Effluent Treatment Systems"; **Chemical Engineering Science**, vol.49, n.18, pp. 3127-3145, 1994.

Tyteca, D.; Smeers, Y.; Nyns, E.J.; "Mathematical modeling and economic optimization of wastewater treatment plants"; **CRC Critical Rev. Envir. Control 8**, pp. 1-89, 1977 *apud* Wang Y.P. e Smith R.; "Design of Distributed Effluent Treatment Systems"; **Chemical Engineering Science**, vol.49, n.18, pp. 3127-3145, 1994.

Ullmer, C, Kunde, N, Lassahn, A, Gruhn, G, Shulz, K, "WADO: Water Design Optimization Methodology and Software for the synthesis of process water synthesis", **Journal of Cleaner Production**, vol. 13, pp 485-494, 2005.

Yang, Y e Shi, L.; "Integrating Environmental impact minimization into conceptual chemical process design – a process systems engineering review"; **Computers & Chemical Engineering**, vol. 24, pp. 1409-1419, 2000.

Wagner, J. **Membrane filtration handbook pratical 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.

Wai, P.P.C.; Bogle, I.D.L.; Bagherpour, K.; Gani, R.; "Process synthesis and simulation strategies for integrated biochemical process design", **Computers and Chemical Engineering**, vol. 20, Suppl. pp. S357-S362, 1996.

Wang, Y.; Smith, R., "Wastewater Minimization", **Chemical Eng Science**, vol 49, n 7, pp 981-1006, 1994a.

Wang, Y.; Smith, R., "Design of Distributed Effluent Treatment Systems", **Chemical Eng Science**, vol 49, n 18, pp 3127-3145, 1994b.

Wang, Y.; Smith, R., "Wastewater Minimization with flowrate constraints", **Chemical Eng Res. Des.**, vol 73, pp 889, 1995.

Wang, B.; Feng, X.; Zhang, Z.; "A Design Methodology for Multiple-Contaminant Water Networks with Single Internal Water Main"; **Computers and Chemical Engineering**, vol. 27, n.º7, pp. 903-911, 2003.

Wenzel, H; Dunn, R.F.; Gottrup, L.; Kringelum, J; "Process integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 3: Experience of industrial application"; **Clean Technologies and Environmental Policy**, 2002.

Westerberg, AW,; "A retrospective on design and process synthesis"; **Computers & Chemical Engineering**, vol. 28, pp. 447-458, 2004.

Wilson S. e Manousiouthakis, V; "Minimum utility cost for a multicomponent mass exchange operation"; **Chemical Engineering Science**, vol. 53, n.º 22, pp. 3887-3896, 1998.

Zheng X, Feng X; Shen R., Seider W.D. (2006) Design of optimal water-using networks with internal water mains. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45(25):8413-8420.

Anexo I

Neste capítulo são apresentados cinco exemplos com múltiplos contaminantes para demonstrar a aplicação dos algoritmos propostos no Capítulo 2. Cada exemplo será primeiro resolvido utilizando o algoritmo do item 2.4.2.1 e depois pelo algoritmo do item 2.4.2.2.

AI.1 Exemplo 1: Takama et al.; "Optimal Water Allocation in a Petroleum Refinery"**; Computers and Chemical Engineering, vol. 4, pp. 251 – 258.**

Os dados do problema são de uma refinaria. Neste exemplo são consideradas três operações e, três contaminante: H_2S, óleo, SS. A Tabela AI1.1 apresenta os dados do problema exemplo.

Tabela AI.1 Dados do Problema

Operação k	f_{ik} (t/h)	contaminante	C_{ik} (ppm)	C_{fk} (ppm)	Δm (kg/h)
1 Stripper à vapor	45,8	H_2S	0	390,8	17,9
		óleo	0	10,9	0,5
		SS	0	26,2	1,2
2 Hidrodessulforização	32,7	H_2S	500	16891,4	536
		Óleo	20	120,9	3,3
		SS	50	65,3	0,5
3 Dessalgação	56,5	H_2S	20	43	1,3
		óleo	120	220,9	5,7
		SS	50	85,4	2,0

AI1.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

Será aplicado procedimento com base na seleção da técnica de tratamento para o contaminante de referência para síntese do fluxograma com mínimo custo anual total através regeneração e reúso e regeneração e reciclo. A eficiência da técnica de tratamento selecionada é utilizada para calcular a concentração de saída do regenerador.

Passo 1:

Os contaminantes de referência podem ser H_2S na operação 3 ou óleo na operação 2. Pelo critério da menor diferença entre as concentrações de entrada e saída das operações onde água é reusada e efluente da operação que consome água primária, conforme indicado na equação (4), o contaminante de referência é óleo.

Para H_2S: $\Delta CR_j = 390,8 – 20 = 370,8$ ppm

Para óleo: $\Delta CR_j = 10,9 – 20 = - 9,08$ ppm

A Tabela AI1.1.1 indica a necessidade de deslocamento das concentrações de entrada.

Tabela AI 1.1.1 – Deslocamento das concentrações

ppm óleo	0	10,9	20	120	120,9	220,9
1 H_2S	0	390,8				
2 H_2S			500		16891,4	
3 H_2S				20		43
1 SS	0	26,2				
2 SS			50			
3 SS				50		85,4

Operação de referência: operação 1

Deslocamentos:

$\underline{\Delta C_{H2S,1}} = (390,8 – 0) / (10,9-0) = 35,79$

$\Delta C_{ÓLEO,1}$

$(390,8 – 0) / (10,9-X) = 35,79$

$X = 0,5587$ ppm

$\underline{\Delta C_{H2S,3}} = (43 – 20) / (220,9 - 120) = 0,2279$

$\Delta C_{ÓLEO,3}$

(43-20)/(X-0,5587)=0,2279

X = 101,46 ppm

$\underline{\Delta C_{SS,1}}$ = (26,2 – 20) / (10,9 - 0) = 0,5688

$\Delta C_{ÓLEO,1}$

(X-0)/(20-0) = 0,5688

X = 47,98 ppm

A Tabela AI 1.1.1 apresenta os novos valores de concentração das operações.

Tabela AI 1.1.1 – Tabela Problema com novas concentrações

Operação k	f_{ik} (t/h)	contaminante	C_{ik} (ppm)	C_{fk} (ppm)	Δm (kg/h)
1 Stripper à vapor	45,8	H_2S	0	390,8	17,9
		Óleo	0	10,9	0,5
		SS	0	26,2	1,2
2 Hidrodessulforização	32,7	H_2S	500	16891,4	536
		Óleo	20	120,9	3,3
		SS	50	65,3	0,5
3 Dessalgação	56,5	H_2S	20	43	1,3
		Óleo	0,5587	101,5	5,7
		SS	50	85,4	2,0

Passo 2: Resolução DFA para máximo reúso, conforme mostra Figura AI 1.1.1.

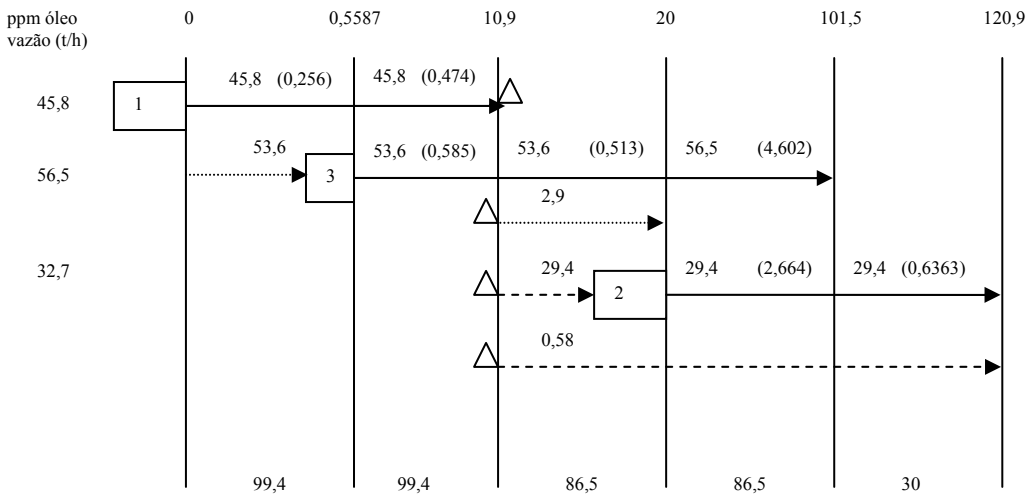


Figura AI 1.1.1 – DFA máximo reúso para refinaria

A primeira concentração *pinch* é 10,9 ppm e a segunda em 101,5 ppm. As correntes 1 e 3 serão regeneradas nesta ordem.

Passo 3: Construir DFA para regeneração e reúso.

Na Tabela AI1.1.2 são mostradas as técnicas de separação viáveis para os contaminantes óleo, H_2S e sólidos suspensos.

Tabela AI 1.1.2 – Dados Econômicos das técnicas de separação viáveis

Tratamento	% RR_{H2S}	% $RR_{óleo}$	% RR_{SS}	IC ($/a)	OC ($/a)
Stripping (T1)	99.9	0	0	16800 $f^{0,7}$	1 x f
SAO (T2)	0	95	20	4800 $f^{0,7}$	0
Coagulação, Sedimentação, Filtração (T3)	90	90	97	12600 $f^{0,7}$	0,0067 x f

O preço da água limpa é de 0,30$/ton, a taxa anual de retorno é de 13,15% e o tempo anual de operação é de 8000 horas/ano.

A Tabela AI 1.1.3 mostra o custo da água limpa e o custo do tratamento para as técnicas selecionadas como viáveis. O custo foi calculado na faixa de concentração de água regenerada entre 0 e 10,9 ppm, que é a concentração *pinch*.

Tabela AI 1.1.3 – Técnicas de tratamento viáveis

C_{reg} (ppm)	F_w (t/h)	F_{reg} (t/h)	C_w ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CT3 ($/a)	CTT1 ($/a)	CTT2 ($/a)	CTT3 ($/a)
0	45,8	64,5	109.920	556.825	9.179	11.489.932	666.745	119.099	11.599.853
2	56,4	15,8	135.360	141.651	10.619	13.731.784	277.011	145.979	13.867.144
4	94,4	7,9	226.560	72.588	15.228	21.431.666	299.148	241.788	21.658.226
6	97	5,3	232.800	49.500	15.521	21.944.470	282.300	248.321	22.177.270
8	98,3	4,0	235.920	37.424	15.666	22.200.333	273.344	251.586	22.436.253
10	99,1	3,2	237.840	30.260	15.755	22.357.612	268.100	253.595	22.595.452
10,9	99,4	0	238.560	0	15.788	22.416.556	238.560	254.348	22.655.118

Na Tabela AI 1.1.3 a técnica de tratamento com menor custo é o tratamento 2 (separador água-óleo), cuja eficiência de remoção dos contaminantes é de 0 % para H_2S, 95% óleo e 20 % SS.

A Figura AI1.1.2a mostra síntese do DFA com regeneração e reúso. A concentração de saída do regenerador é calculada a partir da concentração *pinch* (10,9 ppm óleo) e com a eficiência de remoção de 95% (T2) para o contaminante de referência óleo, atingindo 0,54 ppm óleo. Esta concentração é muito próxima a concentração de entrada máxima da operação 3, a qual é também a menor concentração de entrada máxima das operações do diagrama.

A Figura AI1.1.2b mostra a síntese do DFA para regeneração e reciclo. A concentração de água regenerada é de 0,54 ppm óleo.

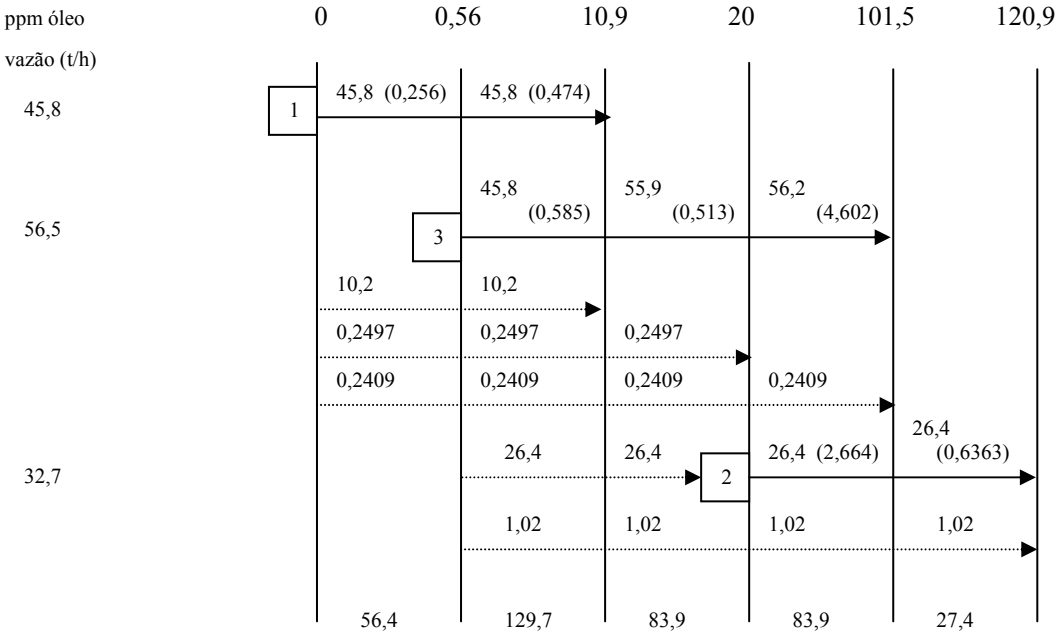


Figura AI 1.1.2a – DFA regeneração e reúso para refinaria

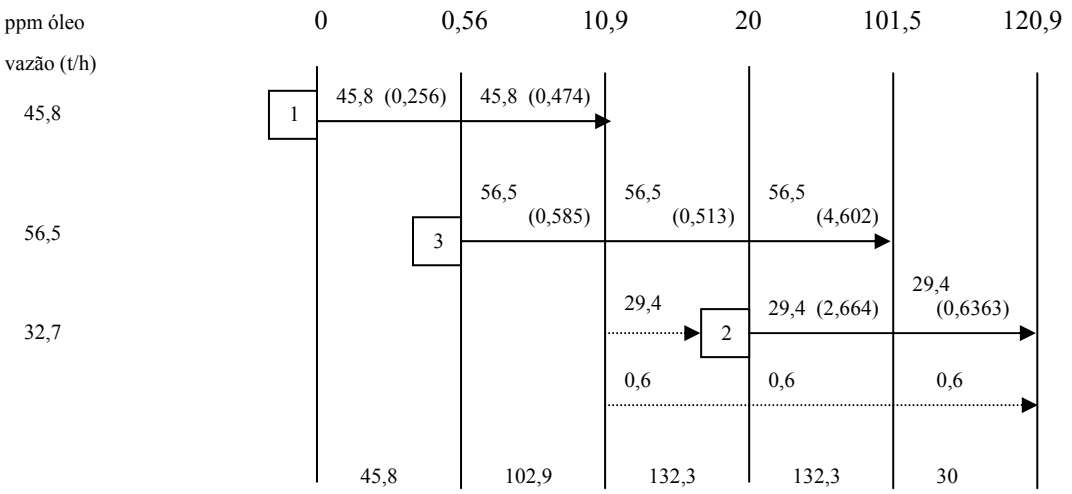


Figura AI 1.1.2b – DFA regeneração e reciclo para refinaria

Passo 4: Construir fluxograma do DFA para regeneração e reúso para o contaminante de referência e, fazer o balanço de massa para os outros contaminantes, conforme mostra a Figura AI 1.1.3a.

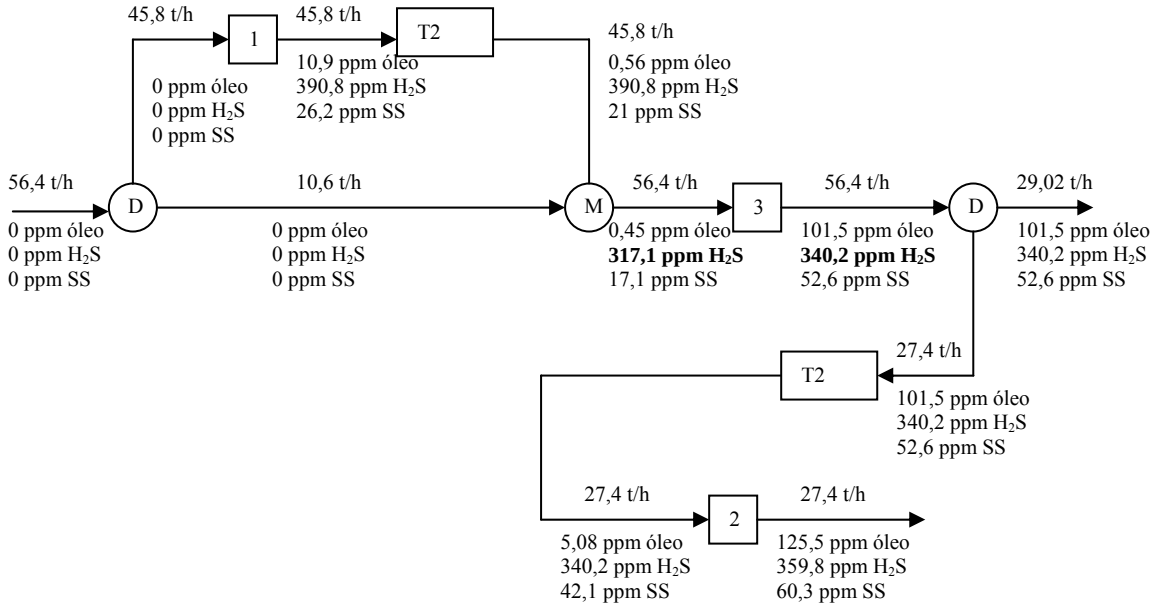


Figura AI 1.1.3a - Fluxograma para regeneração e reúso

Na Figura AI 1.1.3a, a concentração da água regenerada proveniente da operação 3 é calculada no fluxograma utilizando a taxa de remoção (eficiência) da técnica de tratamento T2. A concentração de óleo e SS na corrente que sai da operação 3 é de 101,5

ppm e 52,6 ppm respectivamente. Utilizando como regenerador a técnica de tratamento T2 a concentração na água regenerada é de 5,08 ppm de óleo e 42,1 ppm de SS atendendo a concentração de entrada máxima da operação 2.

A Figura AI 1.1.3b apresenta fluxograma para regeneração e reciclo.

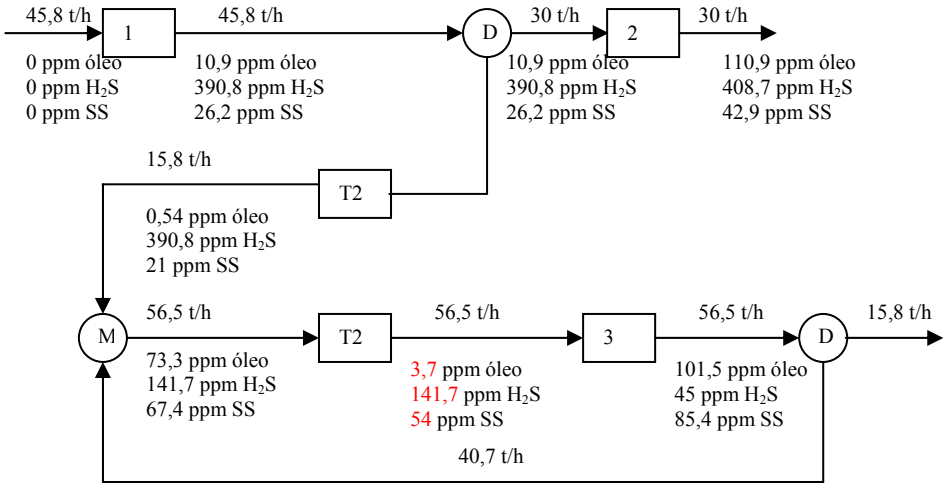


Figura AI 1.1.3b - Fluxograma para regeneração e reciclo

Na Figura AI1.1.3b não é possível atender as concentrações máximas dos contaminantes óleo, H_2S e SS na operação 3 com a técnica de tratamento T2.

Passo 5: No fluxograma da Figura AI 1.1.3a foi extrapolada a concentração máxima de H_2S na entrada e saída da operação 3 e saída da operação 2. É necessário em regenerador para ajustar a concentração do contaminante H_2S. Visando regenerar a menor vazão, a técnica de *stripping* (T1),é incluída na corrente que sai da operação 1 para alimentar a operação 3, para a remoção de H_2S.

No fluxograma da Figura AI 1.1.3b foram extrapoladas as concentrações máximas de entrada e saída dos três contaminantes na operação 3 com o reciclo de 40,7 t/h. Então é necessário reduzir a vazão de reciclo ou incluir um regenerador para ajustar a concentração dos contaminantes.

Passo 6: O fluxograma final para regeneração e reuso é apresentado na Figura AI 1.1.4a, com regeneração dos contaminantes H_2S e SS através das técnicas T1 e T2 respectivamente.

O fluxograma final para regeneração e reciclo é apresentado na Figura AI 1.1.4b. Note que a introdução da técnica CSF (T3) na corrente de reciclo não permite extrair a

técnica T2 a qual é aplicada para regenerar o efluente da operação 1 para ser reutilizado na operação 3. No efluente da operação 1, apenas o contaminante H_2S ainda precisa ter sua concentração ajustada para possibilitar o reuso na operação 3. Assim, é introduzida a técnica de *stripping* (T1).

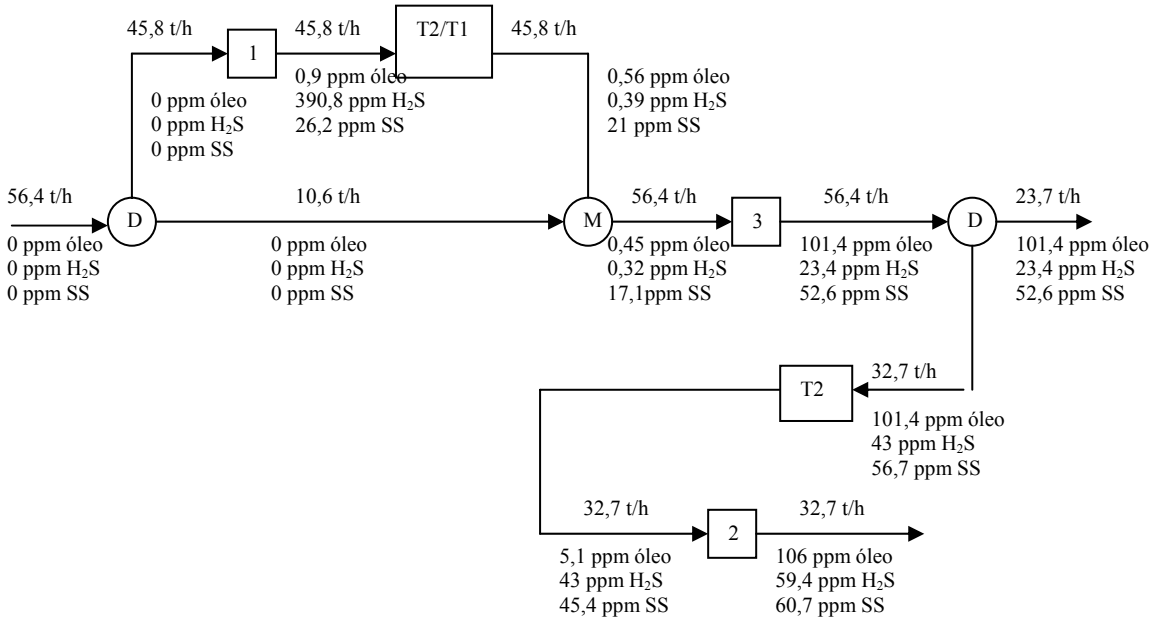


Figura AI 1.1.4a - Fluxograma para regeneração e reúso

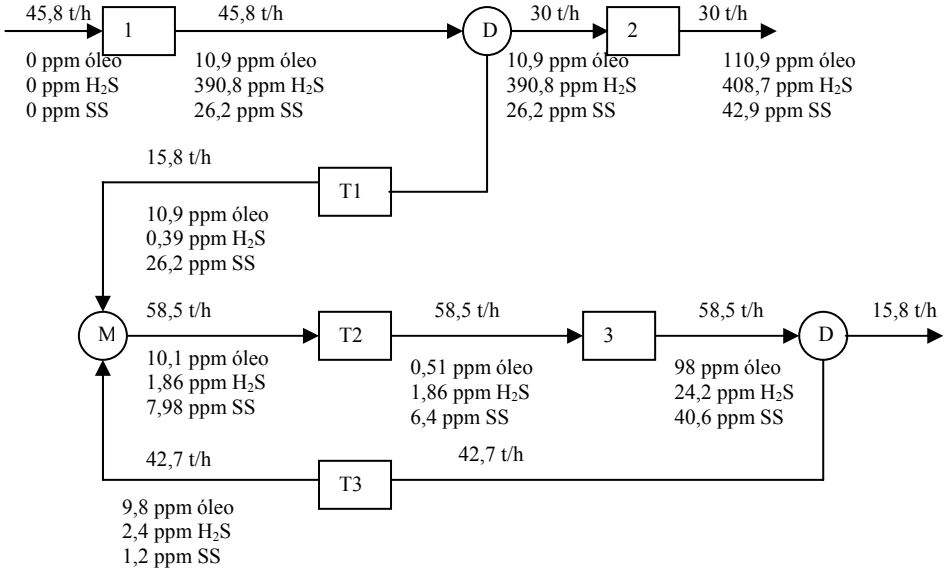


Figura AI 1.1.4b - Fluxograma para regeneração e reciclo

Observa-se no trabalho de Takama et al.(1980) que com o reuso de água e sem regeneração, o consumo de água é reduzido de 135 t/h para 102,3 t/h e as técnicas de

tratamento foram utilizadas apenas para o tratamento final distribuído de efluentes e não para a regeneração do efluente dentro da planta. No trabalho de Takama et al. (1980) o efluente final não é reciclado para a planta após o tratamento.

Utilizando o DFA o consumo de água foi reduzido para 56,4 t/h considerando o reuso de água regenerada e reduzido para 45,8 t/h considerando o reciclo de água regenerada na operação 3.

A Tabela AI1.1.4 mostra o resultado da avaliação econômica dos fluxogramas das Figuras AI4.4a e AI4.4b para regeneração e reuso e regeneração e reciclo respectivamente.

Tabela AI1.1.4 –Avaliação econômica dos fluxogramas

Fluxograma	F_w (t/h)	C_w ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CT3 ($/a)	C_{Total} ($/a)
Regeneração e reuso	56,4	135.360,00	398.524,83	13.383,69	0,00	547.268,52
Regeneração e reciclo	45,8	109.920,00	141.650,88	10.893,72	25.228,85	287.693,45

O consumo de água foi reduzido em 58,2% através regeneração e reuso e 66,1% através regeneração e reciclo em relação ao consumo inicial de 135t/h. Takama et al.(1980) obteve redução de 24% em relação ao consumo inicial de 135 t/h através reuso.

O resultado do custo anual total para regeneração e reciclo apresentou redução de 47,5% em relação ao de Takama et al. (1980) para reuso. A regeneração e reuso apresentou redução de apenas 0,3% em relação ao de Takama para reuso.

A Tabela AI 1.1.5 apresenta os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Tabela AI 1.1.5 – Resultados da avaliação econômica para regeneração diferenciada com MTAC

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso (Figura 4.4a)	Regeneração e reciclo (Figura 4.4b)
Vazão (t/h)	135	99,4	56,4	45,8
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	324.000	256.080	135.360	109.920
Custo investimento total amortizado	1.059.887	898.962	106.087	98.816
Custo operacional total	324.136	256.187	955.983	607.464
Custo anual total	1.384.023	1.155.149	1.062.070	706.280
Custo tratamento final de linha	1.060.023	899.069	511757	418.586
Custo anual total sem tratamento final de linha	324.000	256.080	550.313	287.694

A regeneração e reciclo obteve maior redução do consumo de água limpa e com o menor custo anual total. Na regeneração e reciclo foram utilizadas as três técnicas de tratamento e na regeneração e reuso apenas as técnicas T1 e T2. A regeneração para reciclo contribuiu para reduzir o consumo de água limpa e o custo anual total.

AI1.2 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

Será aplicado procedimento com base na seleção da técnica de tratamento para o contaminante de referência para síntese do fluxograma com mínimo consumo de água limpa através regeneração e reúso e regeneração e reciclo. A concentração de saída do regenerador é a menor concentração de entrada das operações que não utilizam água limpa.

O segundo procedimento proposto no Capítulo 2, item 2.4.2.2., visa a síntese do processo com mínimo consumo de água e cujos objetivos são: i) síntese do fluxograma com mínimo de água através regeneração diferenciada e reuso/reciclo, ii) especificação da eficiência dos regeneradores.

Passo 1: Pela regra indicada no passo 1, os contaminantes de referência podem ser H_2S na operação 3 ou óleo na operação 2. Pelo critério da menor diferença entre as concentrações

de entrada e saída das operações onde água é reusada e efluente da operação que consome água primária, conforme indicado na equação (4), o contaminante de referência é óleo.

Para H_2S: $\Delta CR_j = 390,8 – 20 = 370,8$ ppm

Para óleo: $\Delta CR_j = 10,9 – 20 = - 9,08$ ppm

A Tabela AI 1.2.1 indica a necessidade de deslocamento das concentrações de entrada.

Tabela AI 1.2.1 – Deslocamento das concentrações

ppm óleo	0	10,9	20	120	120,9	220,9
1 H_2S	0	390,8				
2 H_2S			500		16891,4	
3 H_2S				20		43
1 SS	0	26,2				
2 SS			50			
3 SS				50		85,4

Operação de referência: operação 1

Deslocamentos:

$\underline{\Delta C_{H2S,1}}$ $= (390,8 – 0) / (10,9-0) = 35,79$

$\Delta C_{ÓLEO,1}$

$(390,8 – 0) / (10,9-X) = 35,79$

$X = 0,5587$ ppm

$\underline{\Delta C_{H2S,3}}$ $= (43 – 20) / (220,9 - 120) = 0,2279$

$\Delta C_{ÓLEO,3}$

$(43-20)/(X-0,5587)=0,2279$

$X = 101,46$ ppm

$\underline{\Delta C_{SS,1}}$ $= (26,2 – 20) / (10,9 - 0) = 0,5688$

$\Delta C_{ÓLEO,1}$

$(X-0)/(20-0) = 0,5688$

$X = 47,98$ ppm

A Tabela AI 1.2.3 apresenta os novos valores de concentração das operações.

Tabela AI 1.2.3 – Tabela Problema com novas concentrações

Operação k	f_{ik} (t/h)	contaminante	C_{ik} (ppm)	C_{fk} (ppm)	Δm (kg/h)
1 Stripper à vapor	45,8	H_2S	0	390,8	17,9
		Óleo	0	10,9	0,5
		SS	0	26,2	1,2
2 Hidrodessulforização	32,7	H_2S	500	16891,4	536
		Óleo	20	120,9	3,3
		SS	50	65,3	0,5
3 Dessalgação	56,5	H_2S	20	43	1,3
		Óleo	0,5587	101,5	5,7
		SS	50	85,4	2,0

Passo 2: Resolução DFA para máximo reúso, conforme mostra Figura AI 1.2.1.

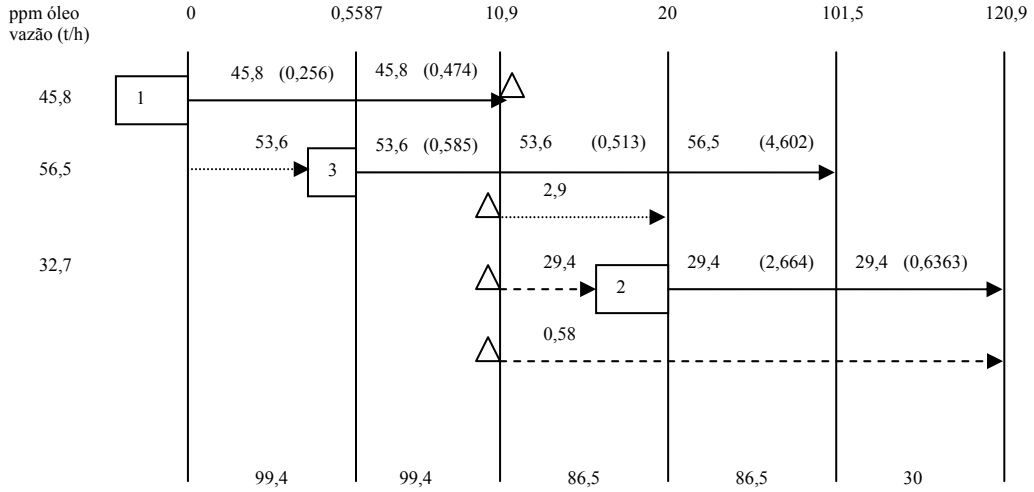


Figura AI 1.2.1 – DFA máximo reúso para refinaria

A primeira concentração *pinch* é 10,9 ppm e a segunda em 101,5 ppm. As correntes 1 e 3 serão regeneradas nesta ordem.

A menor concentração máxima de entrada nas operações (C_o) é 0,56 ppm.

Passo 3: Construir DFA para regeneração e reúso e para regeneração e reciclo.

A Figura AI1.2.2a mostra síntese do DFA com regeneração e reúso e a Figura AI1.2.2b mostra DFA para regeneração e reciclo .

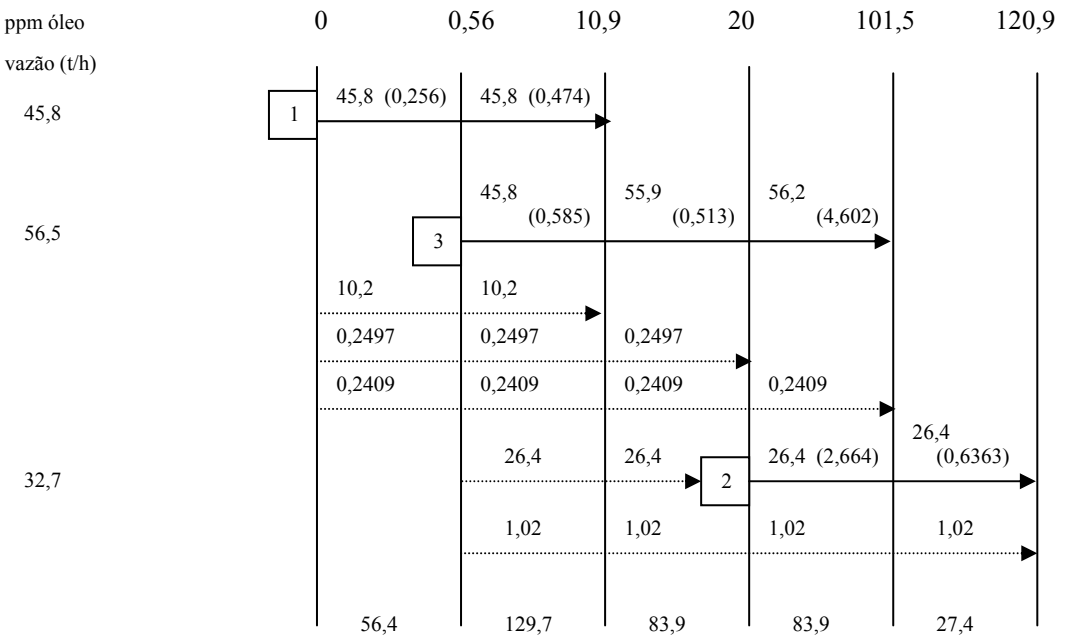


Figura AI 1.2.2a – DFA regeneração e reúso para refinaria

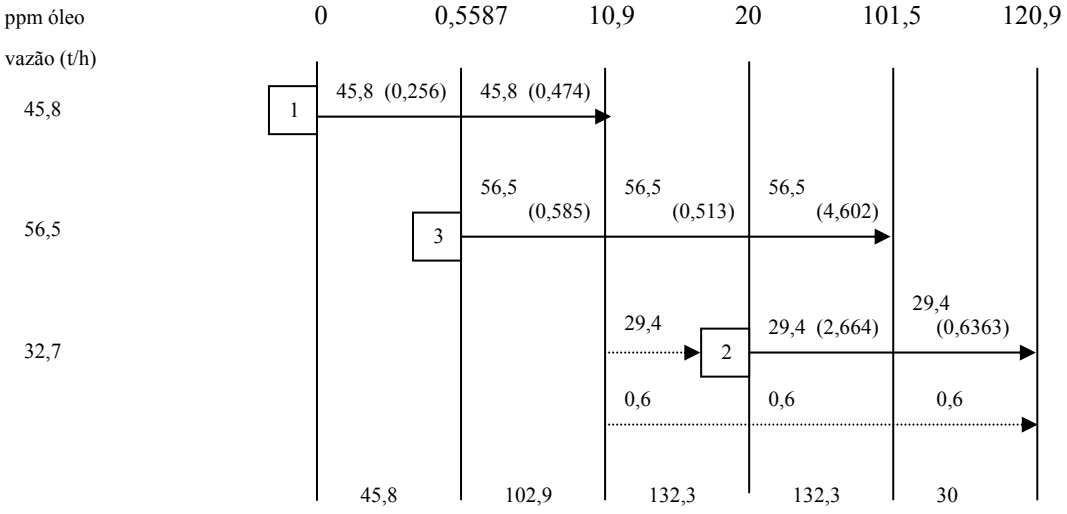


Figura AI 1.2.2b – DFA regeneração e reciclo para refinaria

Na Figura AI 1.2.2a é atendida a condição de monotocidade entre as concentrações de entrada e saída das operações, isto é as operações terminam e começam no mesmo intervalo conforme observado por Savelski e Bagajewicz (2000) e Savelski e Bagajewicz (2003).

Passo 4: Construir fluxograma do DFA para regeneração e reúso para o contaminante de referência e, fazer o balanço de massa para os outros contaminantes, conforme mostra a Figura AI 1.2.3a. A Figura AI 1.2.3b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo.

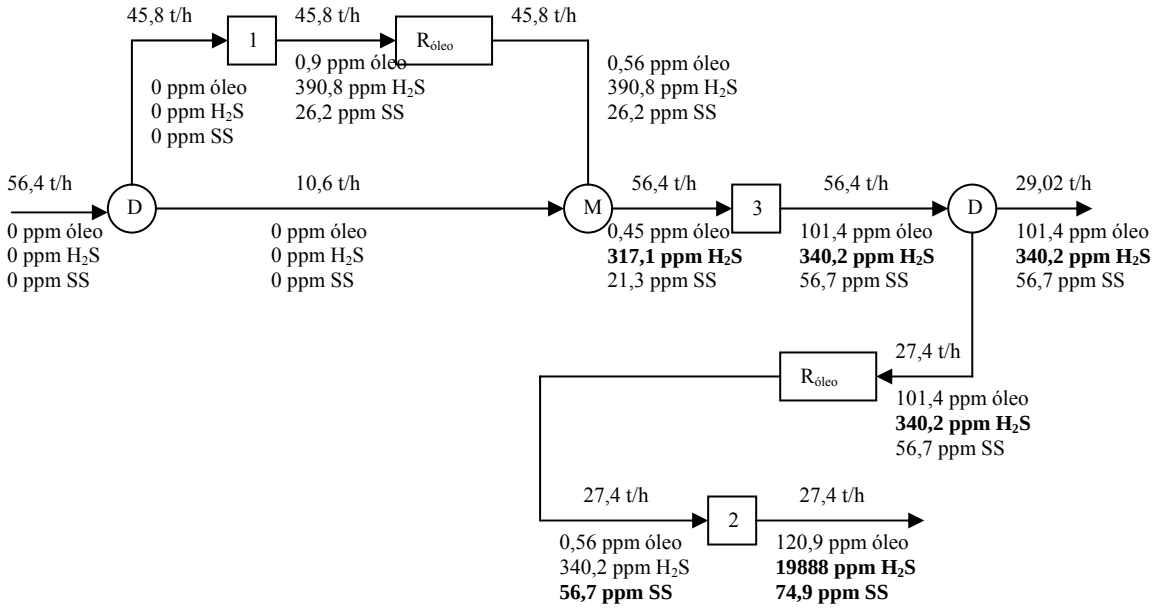


Figura AI 1.2.3a - Fluxograma para regeneração e reúso

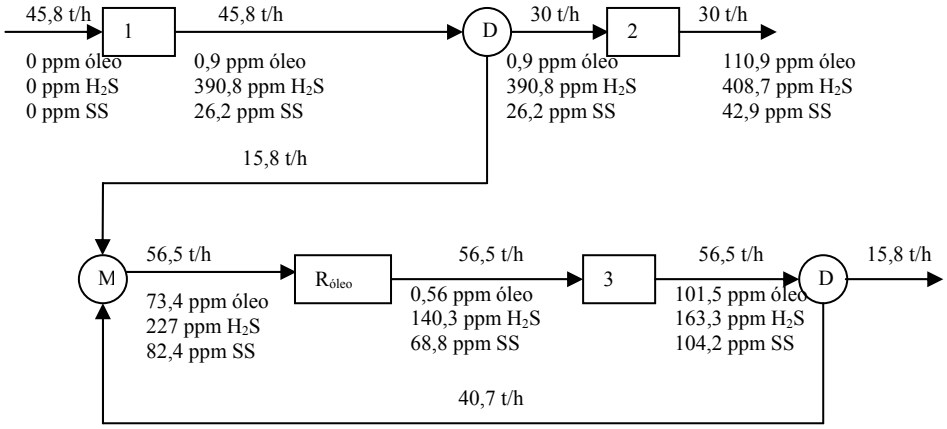


Figura AI 1.2.3b - Fluxograma para regeneração e reciclo

O balanço de massa na operação 3 da Figura AI1.2.3b é realizado considerando as concentrações de entrada e saída máxima nesta operação.

Passo 5: No fluxograma da Figura AI 1.2.3b é necessário ajustar as concentrações de H_2S e SS na operação 3.

No fluxograma da Figura AI 1.2.3a foram extrapoladas as concentrações máximas de H_2S na entrada e saída da operação 3 e de SS na entrada e saída da operação 2. São necessários regeneradores para ajustar a concentração dos contaminantes H_2S e SS. Visando regenerar a menor vazão, o regenerador de H_2S é incluído na corrente que sai da operação 1 para alimentar a operação 3. O regenerador de SS é incluído na corrente de entrada da operação 2.

Passo 6: O fluxograma final para regeneração e reuso é o apresentado na Figura AI 1.2.4a, com regeneração dos contaminantes H_2S e SS.

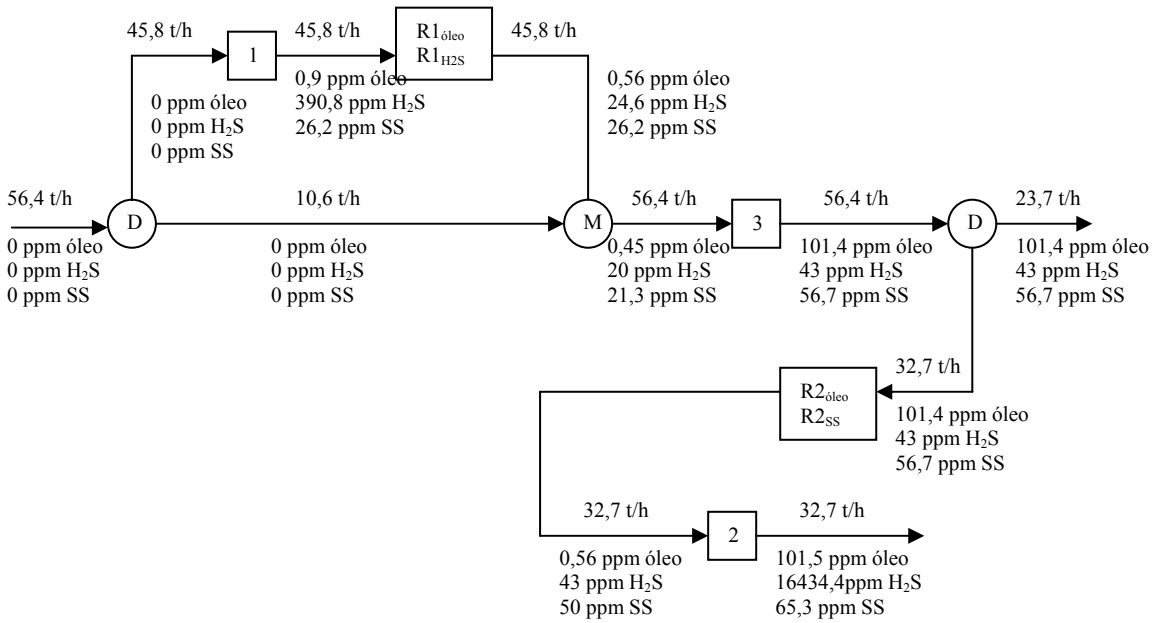


Figura AI 1.2.4a - Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de vazões

O fluxograma final para regeneração e reciclo é o apresentado na Figura AI 1.2.4b, com regeneração dos contaminantes H_2S e SS.

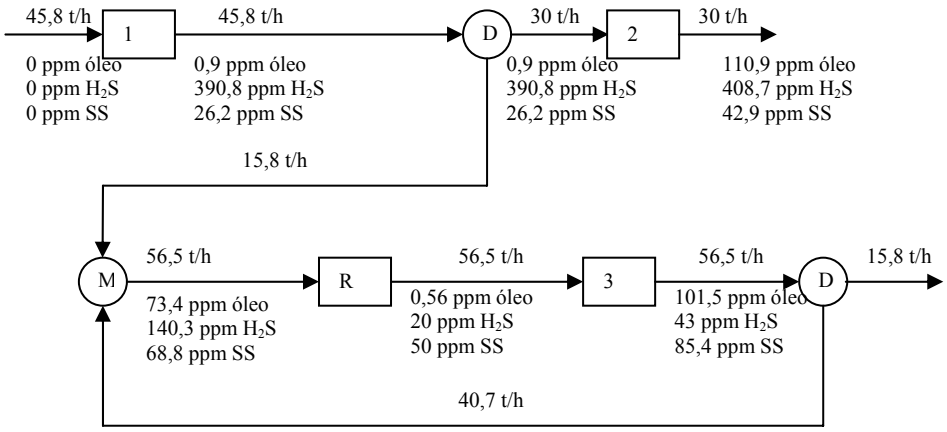


Figura AI 1.2.4b - Fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste de vazões

A meta de eficiência dos regeneradores para cada contaminante nos fluxogramas das Figuras AI1.2.4a e AI1.2.4b final são mostradas nas Tabelas AI 1.2.4a e AI 1.2.4b respectivamente.

Tabela AI 1.2.4a – Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes óleo, H_2S e SS para regeneração e reuso.

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão tratada (m^3/h)
Óleo	3	38	45,8
H_2S	3	94	45,8
Óleo	2	99	32,7
SS	2	12	32,7

Tabela AI 1.2.4b – Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes óleo, H_2S e SS para regeneração e reciclo.

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão tratada (m^3/h)
Óleo	3	99,2	56,5
H_2S	3	85,7	56,5
SS	3	27	56,5

Passo 7: Na Tabela AI 1.2.5a são mostradas as técnicas de separação viáveis extraídas das Tabelas 2.3 e 2.4 para os contaminantes óleo, H_2S e sólidos suspensos.

Tabela AI 1.2.5a – Técnicas de separação viáveis

contaminante	Tratamento	Eficiência teórica	Custo ($/a)
Óleo	Lodos ativados	≥ 50%	0,0106 a 0,1321
	Adsorção em carvão ativado	50%	4,8996 a 69,99
	Coagulação-Floculação-Sedimentação	> 90%	0,0132 a 0,1321
	Flotação	> 90%	0,005 a 0,0264
	Separação gravimétrica	60 a 99%	0,0132 a 0,1321
H_2S	*Stripping*	95%	0,0106 a 0,066
Sólidos suspensos	Filtração após lodos ativados	≥ 50%	0,0053 a 0,0264
	Osmose Inversa	≥ 50%	0,0079 a 0,5283
	Adsorção em carvão ativado	≥ 50%	4,8996 a 69,99
	Lodos ativados	> 90%	0,0106 a 0,1321
	Coagulação-Floculação-Sedimentação	> 90%	0,0132 a 0,1321
	Filtro biológico	90 a 99%	0,0106 a 0,1321
	Flotação	> 75%	0,005 a 0,0264
	Separação gravimétrica	10 a 50%	0,0132 a 0,1321

Na Tabela AI1.2.5b são mostradas as técnicas de tratamento adotadas por Takama et al. (1980).

Tabela AI1.2.5b – Técnicas de tratamento viáveis (Takama et al., 1980)

Tratamento	$\%RR_{H2S}$	$\%RR_{óleo}$	$\%RR_{SS}$	IC ($/a)	OC ($/a)
Stripping	99,9	0	0	$16800f^{0,7}$	f
SAO	0	95	20	$4800f^{0,7}$	0
CFS	90	90	97	$12600f^{0,7}$	0,0067

Dados adicionais:

Água limpa: 0,30$/a

Taxa de retorno do investimento: 13,15%

Horas operacionais: 8000h/a

Passo 8: Análise das técnicas de tratamento viáveis.

A técnica de coagulação-floculação-sedimentação poderia ser utilizada para remoção simultânea de óleo e sólidos suspensos. Esta técnica atende a meta de eficiência para o contaminante óleo, entretanto a quantidade removida de sólidos suspensos excede a meta de 11,8%. Com isto a concentração de SS na entrada da operação 2 será menor que a

concentração máxima. Neste caso somente a operação 1 atinge a concentração máxima dos contaminantes.

As Figuras AI1.2.5a e AI 1.2.5b mostram os fluxogramas para regeneração e reuso e regeneração e reciclo com a identificação dos regeneradores utilizados no trabalho de Takama *et al.* (1980), apresentados na Tabela AI1.2.5b.

AI.2 Exemplo 2: Wang & Smith, "Wastewater Minimization", **Chemical Eng Science**, vol 49, n 7, pp 981-1006, 1994a.

Para demonstrar a aplicação do algoritmo apresentado no item 2.4.2.1, será resolvido um exemplo envolvendo múltiplos contaminantes e três operações extraído do trabalho de Wang e Smith (1994). Os dados do problema são de uma refinaria de petróleo e as vazões e concentrações de entrada e saída máxima das operações estão apresentados na Tabela AI2.1.

Tabela AI2.1 – Dados do exemplo de Wang e Smith (1994)

Operação	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1 Destilação	45	Hidrocarbonetos (A)	0	15	0,675
		H_2S (B)	0	400	18
		Sal (C)	0	35	1,575
2	34	Hidrocarbonetos (A)	20	120	3,4
Hidrodessulforização		H_2S (B)	300	12500	414,8
		Sal (C)	45	180	4,59
3	56	Hidrocarbonetos (A)	120	220	5,6
Dessalgação		H_2S (B)	20	45	1,4
		Sal (C)	200	9500	520,8

AI2.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e com seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

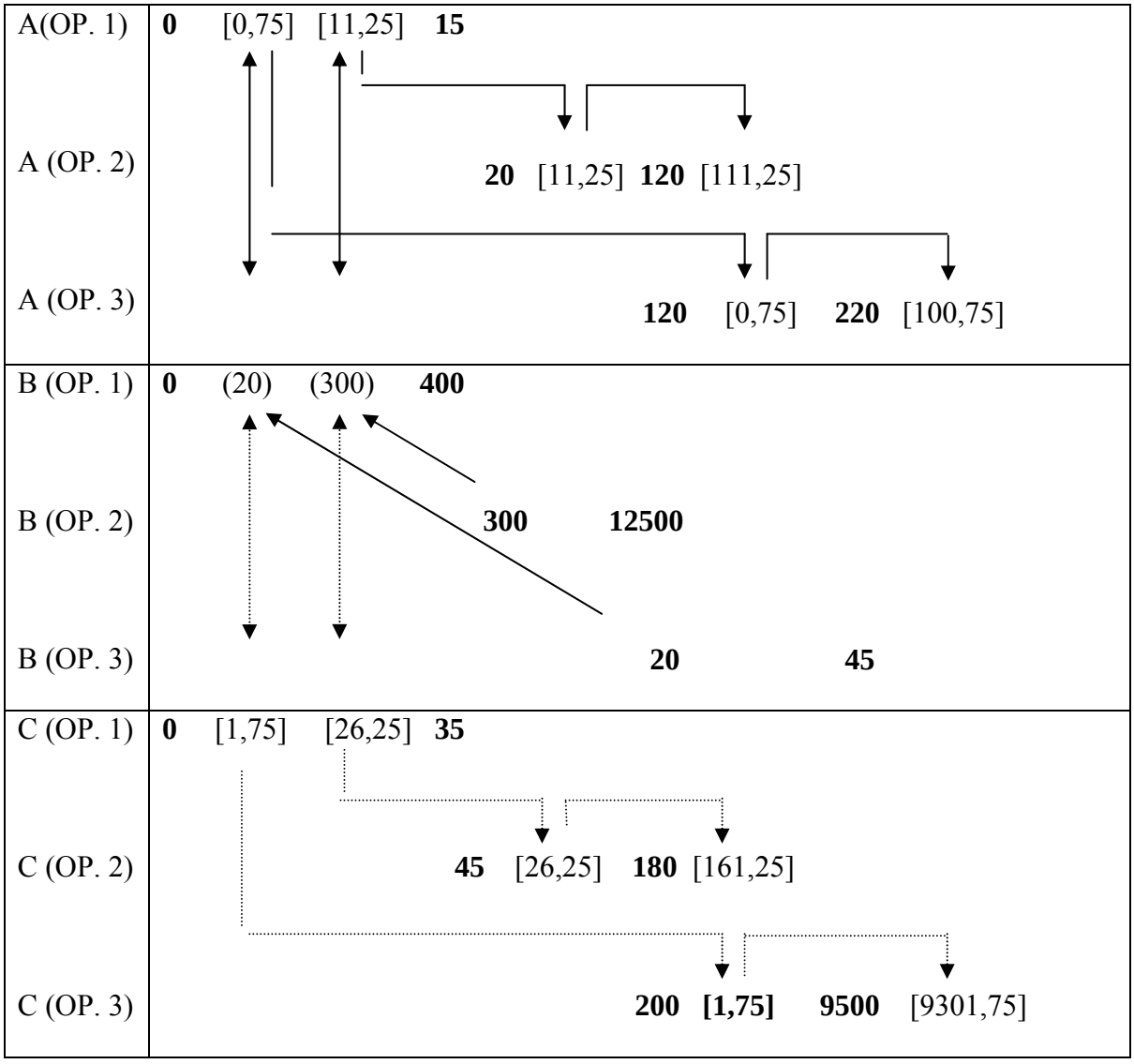
Passo 1: O primeiro passo para construção do Diagrama de Fontes de Água (DFA) é determinar o contaminante de referência. O critério de menor concentração de entrada nas operações nas quais há possibilidade de reúso leva à possibilidade de adoção de dois contaminantes de referência: A em função da operação 2 e B em função da operação 3. Quando isto ocorre, a opção final é efetuada com base na diferença

$$\Delta CR_j = C_{ERj} - C_{ENTj} \quad , \tag{2.9}$$

em cada operação em relação ao contaminante passível de ser o referência. Na equação (2.9), C_{ER} é a concentração no efluente que será reusado e C_{ENT} a concentração máxima admitida na entrada da operação onde haverá o reúso.

Desta forma, na operação 2 em relação ao contaminante A tem-se de (2.9) : ΔCR_A = 15 – 20 = -5 ppm de A; enquanto que na operação 3 para B tem-se: ΔCR_B = 400 – 20 = 380 ppm B. O contaminante de referência deve ser o que apresenta menor valor de ΔCRj, ou seja, o contaminante A. Com o referência escolhido, deve-se fazer os deslocamentos necessários das concentrações do problema original. Nesse procedimento são mantidas as relações de transferência entre contaminantes em cada operação, bem como as quantidades transferidas de cada contaminante, como efetuado no exemplo AI.1. Na Tabela AI 2.1.1 são apresentados os dados originais do problema (em negrito) e indicados os procedimentos para deslocamento das concentrações, conforme mostrado em relação ao exemplo AI.1, na Tabela AI 1.1.1, e comentados a seguir.

Tabela AI 2.1.1 – Deslocamentos de concentrações



A superposição de concentrações nas operações ocorre em função do contaminante B (saída da operação 1 viola entradas na 2 e 3), visto que em relação aos contamianantes A e C o reúso seria direto, fato que tornaria os deslocamentos desnecessários. Assim, na operação 2 somente será possível reusar a corrente que atravessa a operação 1 quando ela estiver com nível de concentração de B igual a 300 ppm B, enquanto que o reúso na operação 3 necessita de 20 ppm B. Então:

- para 300 ppm B:

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_B}\Big|_{OP1} = \frac{15-0}{400-0} = 0{,}038 = \frac{C_A^{EQ}-0}{300-0} \Rightarrow C_A^{EQ} = 11{,}25 \quad \text{ppm} \quad A \quad ;$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_C}\Big|_{OP1} = \frac{400-0}{35-0} = 11{,}429 = \frac{300-0}{C_C^{EQ}-0} \Rightarrow C_C^{EQ} = 26{,}25 \quad \text{ppm} \quad C \quad ;$$

- para 20 ppm B:

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_B}\Big|_{OP1} = \frac{15-0}{400-0} = 0{,}038 = \frac{C_A^{EQ}-0}{20-0} \Rightarrow C_A^{EQ} = 0{,}75 \quad \text{ppm} \quad A \quad ;$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_C}\Big|_{OP1} = \frac{400-0}{35-0} = 11{,}429 = \frac{20-0}{C_C^{EQ}-0} \Rightarrow C_C^{EQ} = 1{,}75 \quad \text{ppm} \quad C \quad .$$

Acertadas (deslocadas) as concentrações de entrada, as concentrações de saída correspondentes são determinadas, mantidas as quantidades transferidas nas operações:

- operação 2:

$Cs_A = 11{,}25 + (120\text{-}20) = 111{,}25$ ppm A ;

$Cs_C = 26{,}25 + (180\text{-}45) = 161{,}25$ ppm C ;

- operação 3:

$Cs_A = 0{,}75 + (220\text{-}120) = 100{,}75$ ppm A ;

$Cs_C = 1{,}75 + (9500\text{-}200) = 9301{,}75$ ppm C .

Na Tabela AI2.1.2 são apresentadas as concentrações máximas de entrada e saída após os deslocamentos indicados na Tabela AI 2.1.1.

Tabela AI 2.1.2 – Dados deslocados para o reúso

Operação	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$(ppm)	$C_{fk,max}$(ppm)	Δm_k(kg/h)
1	45	Hidrocarbonetos (A)	0	15	0,675
		H_2S (B)	0	400	18
		Sal (C)	0	35	1,575
2	34	Hidrocarbonetos (A)	11.25	111,25	3,4
		H_2S (B)	300	12500	414,8
		Sal (C)	26,25	161,25	4,59
3	56	Hidrocarbonetos (A)	0.75	100.75	5,6
		H_2S (B)	20	45	1,4
		Sal (C)	1,75	9301,75	520,8

Passo 2:

O DFA é construído para o referência A considerando máximo reúso, conforme mostra a Figura AI2.1.1. Neste DFA a concentração pinch é de 15 ppm de A, com um consumo de água à 0 ppm de 106,7 t/h.

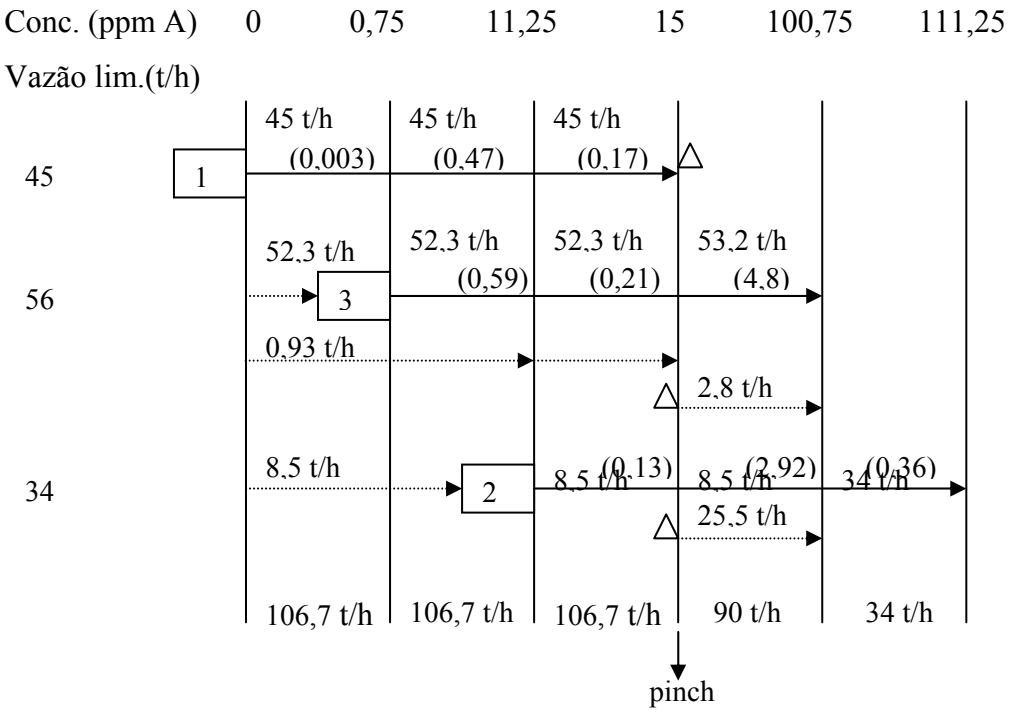


Figura AI2.1.1 – Diagrama de fontes de água considerando máximo reúso para contaminante de referência A

Seleciona-se então a operação 1 para disponibilizar água para regeneração, visto que a sua concentração de entrada é a mais baixa e a sua concentração de saída é exatamente a concentração *pinch*.

Passo 3: Conhecidos os contaminantes e com base nas informações das Tabelas 2.3 e 2.4 pode-se considerar a disponibilidade dos seguintes processos de regeneração:

- Contaminante Hidrocarbontos (A): Lodo ativado (90%), ozônio (25%), adsorção carvão ativado (72%), Separador água-óleo -SAO (95%), Coagulação-floculação-sedimentação-CSF (90%)
- Contaminante B: Stripping (99,9%), CSF (90%)
- Contaminante C: Troca iônica, SAO (20%), CSF (97%)

Dentre os tratamentos viáveis deve-se verificar aquele que apresente o menor custo anual total. Os tratamentos considerados na análise do custo são: arrasre com vapor (*stripping)*, separador água óleo (SAO), coagulação-sedimentação-filtração (CSF), cujos dados para avaliação econômica foram extraídos do trabalho de Takama et al. (1980). O custo da água limpa (C_w) e dos tratamentos são calculados em função da vazão de água limpa (F_w) e vazão de água regenerada (F_{reg}). As vazões foram calculadas no software MINEA para opção de regeneração e reciclo, conforme mostra a Tabela AI 2.1.3.

Tabela AI 2.1.3 – Técnicas de tratamento viáveis

Creg (ppm)	Fw (t/h)	Freg (t/h)	Cw ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CT3 ($/a)	CTT1 ($/a)	CTT2 ($/a)	CTT3 ($/a)
0	45	61,7	108.000,00	533.176,25	9.066,00	11.318.389,95	641.176,25	117.066,00	11.426.389,95
2	80	30,8	192.000,00	270.734,39	13.562,19	18.563.135,86	462.734,39	205.562,19	18.755.135,86
4	90	22,1	216.000,00	196.011,50	14.727,76	20.560.445,37	412.011,50	230.727,76	20.776.445,37
6	94	21,2	225.600,00	188.051,29	15.182,96	21.352.643,55	413.651,29	240.782,96	21.578.243,55
8	95,8	23,5	229.800,00	207.826,83	15.380,28	21.698.111,06	437.626,83	245.180,28	21.927.911,06
10	96,8	29,7	232.320,00	261.322,72	15.498,15	21.905.074,69	493.642,72	247.818,15	22.137.394,69
12	99,6	35,4	239.100,00	309.811,59	15.813,38	22.460.754,88	548.911,59	254.913,38	22.699.854,88
15	106,7	0	256.080,00	0,00	16.591,36	23.845.392,80	256.080,00	272.671,36	24.101.472,80

T1- *stripping*, T2 – SAO, T3 – Coagulação, sedimentação, Filtração (CSF).

Na Tabela AI 2.1.3 a técnica de tratamento com menor custo é o tratamento 2 (separador água-óleo), cuja eficiência de remoção dos contaminantes é de 0 % para H_2S (B), 95% óleo (A - hidrocarbonetos) e 20 % SS (C - sal) (Takama et al., 1980).

É incluído um separador água – óleo com eficiência de 90% como uma estimativa inicial para regeneração do contaminante A (hidrocabonetos) na operação 1.

Assim, com a alimentação do regenerador com 15 ppm A, tem-se uma concentração de A na corrente de água regenerada ($C_{A,reg}$) igual a 1,5 ppm A. Esta eficiência não permitiu atingir a concentração de entrada da operação 3 com 0,75 ppm. Para atingir a concentração de entrada da operação 3 seria necessário associar mais de uma técnica de tratamento para remoção do contaminante A.

O DFA é construído considerando regeneração e reúso do efluente da operação 1, o que implica na disponibilidade de uma nova fonte com 1,5 ppm A e vazão limitada a 45 t/h. A Figura AI2.1.2a apresenta a forma final desse diagrama para regeneração e reuso. A Figura AI2.1.2b apresenta o DFA para regeneração e reciclo. Na regeneração e reciclo a vazão disponível é ilimitada e proveniente de diversas correntes regeneradas. Objetivando utilizar apenas um regenerador na síntese do DFA, a concentração da água na saída deste é determinada apenas no ajuste do fluxograma final.

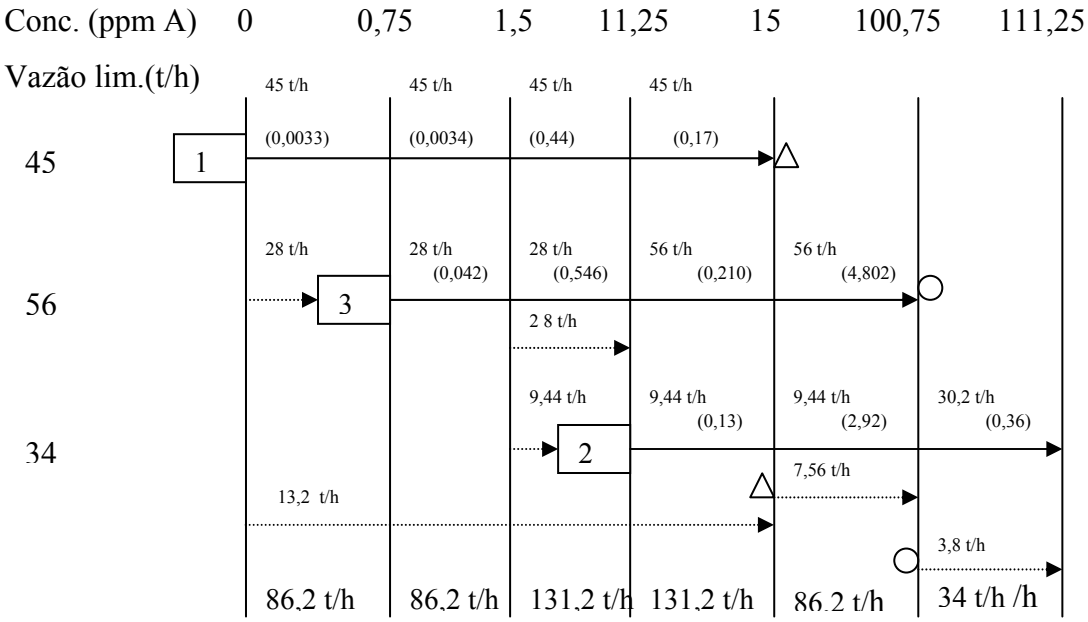


Figura AI2.1.2a – Diagrama de fontes de água considerando regeneração da operação 1, e reúso, com base no contaminante de referência A

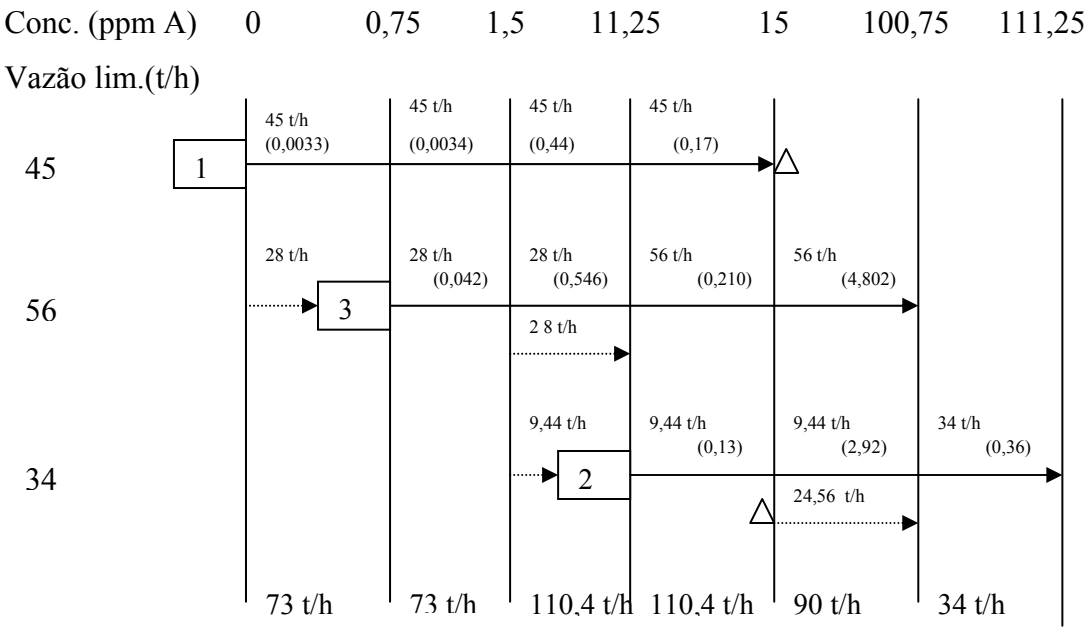


Figura AI2.1.2b – Diagrama de fontes de água considerando regeneração e reciclo, com base no contaminante de referência A

Passo 4: Após obter-se o DFA para o contaminante de referência e na ausência de outras restrições, é então realizada a síntese dos fluxogramas, nos quais é verificada a transferência de massa dos demais contaminantes em cada operação. Essa verificação foi realizada seguindo o fluxograma construído a partir do DFA para o referência e permitiu identificar a necessidade de regenerar ou não os outros contaminantes. A eficiência de regeneração dos outros contaminantes pode ser estimada no próprio DFA utilizando as vazões calculadas para o contaminante de referência A em cada intervalo para determinar as concentrações de entrada de B e C correspondentes em cada operação. O fluxograma correspondente ao DFA da Figura AI2.1.2a para regeneração e reuso é mostrado na Figura AI2.1.3a com as concentrações de todos os contaminantes.

Os fluxogramas para o DFA com regeneração e reciclo são mostrados nas Figuras AI5.11a, AI5.11b e AI5.11c.

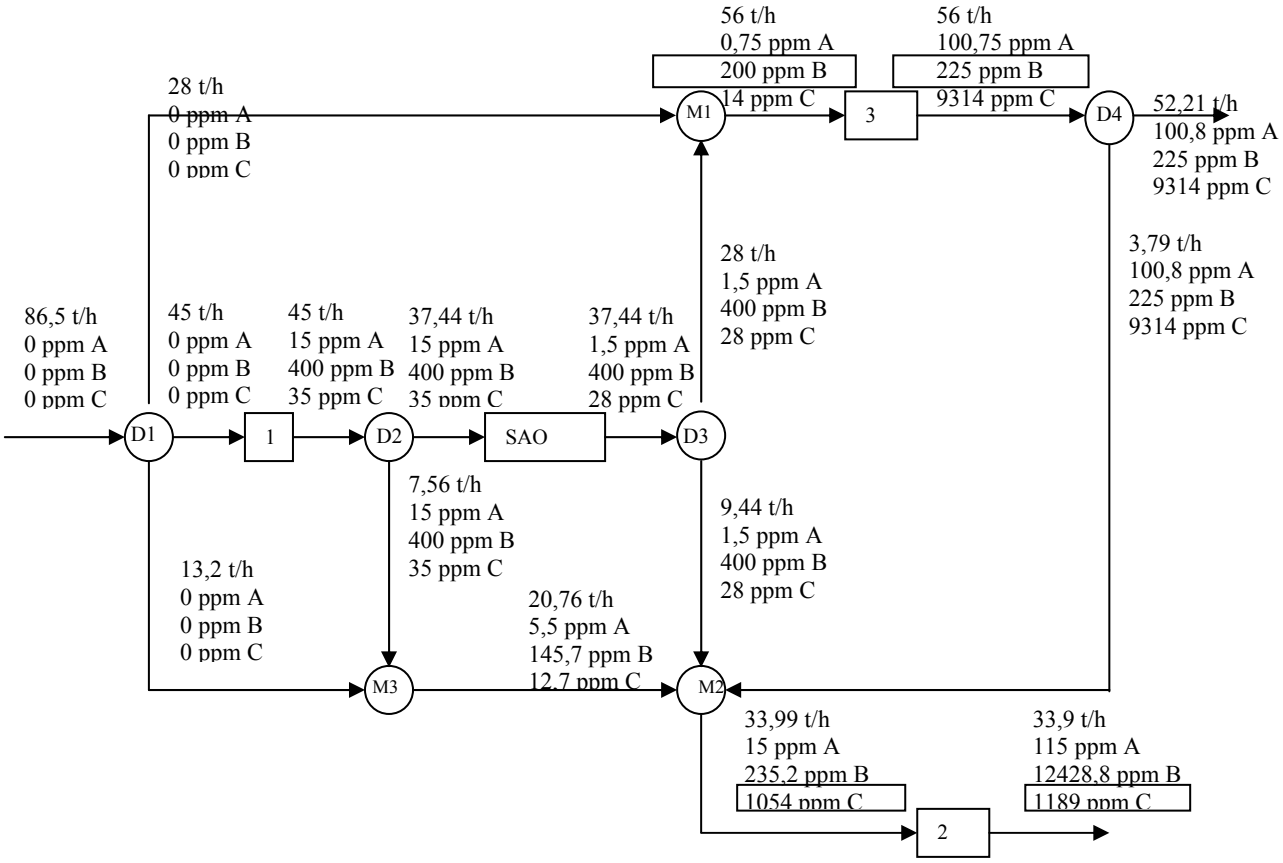


Figura AI2.1.3a – Fluxograma referente ao DFA regeneração e reuso da Figura AI2.1.2a com todos os contaminantes

Passo 5: Na Figura AI2.1.3a, as concentrações de B e C ultrapassaram os valores máximos limites nas operações 3 e 2 respectivamente.

Comparando a concentração de B na operação 3 com o valor especificado na Tabela AI2.1.2, e objetivando a regeneração de uma vazão menor, propõe-se a regeneração de B na corrente que alimenta o misturador M1, conforme mostra a Figura AI2.1.4a. Um balanço de B nesse misturador, fixando em 20 ppm B a concentração na saída do misturador que alimenta a operação, tem-se:

$$28 \times C_B^{ENTM1} = 56 \times 20 \Rightarrow C_B^{ENTM1} = 40 \text{ ppm B.}$$

Assim, o regenerador de B com eficiência de remoção igual a 90% é colocado nessa corrente, levando dos 400 ppm B até os 40 ppm B necessários. Para manter a quantidade de B transferida nessa operação, a sua concentração de saída passa a ser de 45 ppm B. Note que, em função do uso do efluente da operação 3 na operação 2, essa

regeneração de B também influencia a concentração de B na alimentação da operação 2, porém sem violar a concentração de entrada máxima nesta operação. Um balanço de B no misturador M2 indica uma concentração de B na alimentação da operação 2 igual a 205,1 ppm B.

Agora em relação à concentração máxima limite de C na alimentação da operação 2, deve haver uma regeneração de C pois seu valor é 1056,4 ppm e a concentração máxima permitida é 45 ppm. No misturador M2, verifica-se que a não conformidade é causada pela corrente efluente da operação 3. Novamente, objetivando o tratamento da menor vazão possível, o regenerador é posicionado nessa corrente. Usando a eficiência de remoção de 90%, verifica-se que para atingir os necessários 246,8 ppm de C na alimentação de M2 nessa corrente há a necessidade de duas regenerações em série, sendo a segunda somente de parte da corrente. Esses resultados podem ser vistos na Figura 2.1.4a.

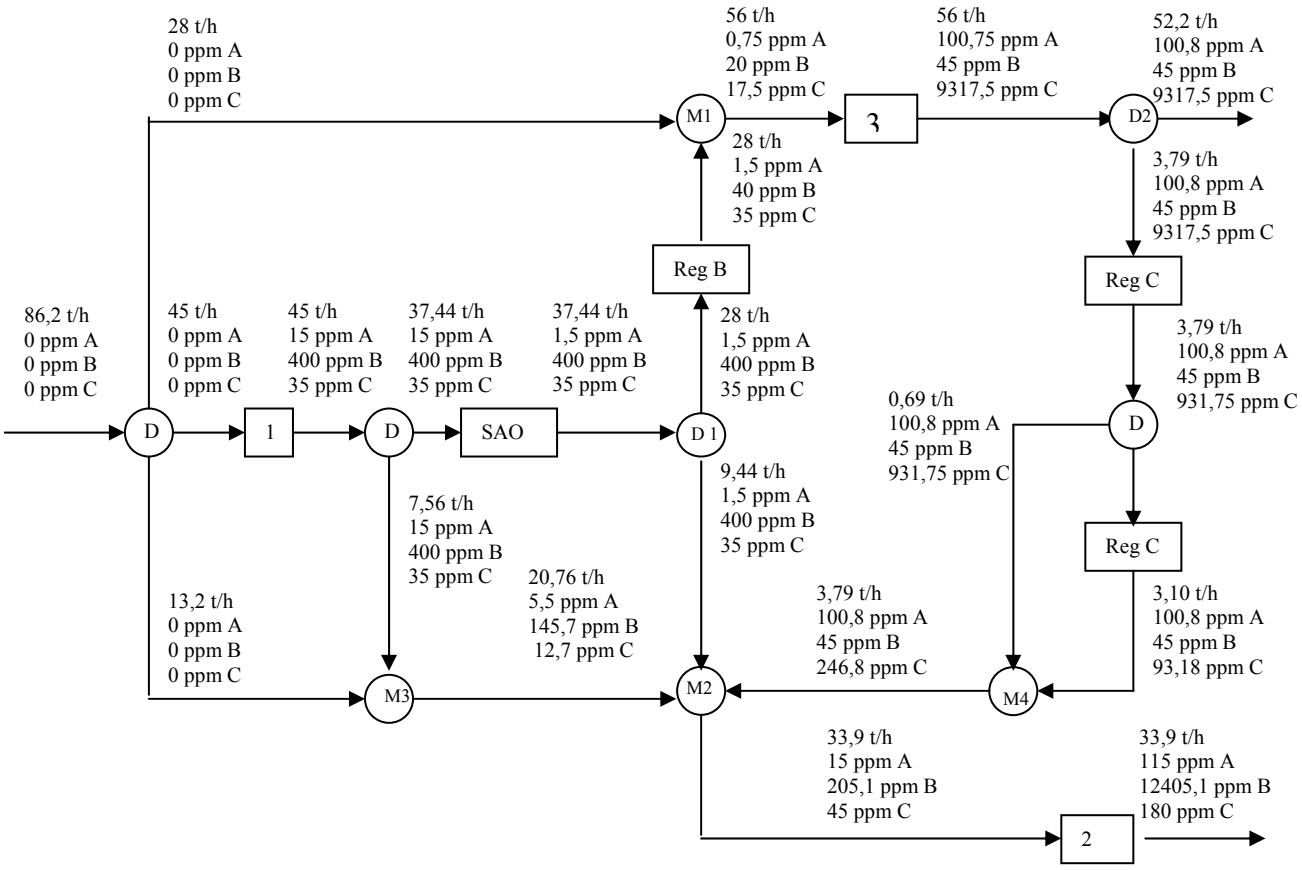


Figura AI2.1.4a – Fluxograma para regeneração e reuso (com regeneração do contaminante C)

Em resumo, com as regenerações propostas pelo algoritmo, o consumo de água a 0 ppm é reduzido de 106,7 t/h para 86,5 t/h, e são regenerados 37,44 t/h no regenerador de A, 28 t/h no regenerador de B e 3,79 t/h e depois 3,1 t/h nas regenerações de C.

Algumas vezes, uma rápida análise do fluxograma gerado pelo procedimento permite propor alternativas que podem vir a serem melhores do ponto de vista econômico. Note que neste Exemplo, a não conformidade da concentração de C na alimentação da operação 2 é causada pelo reúso da corrente efluente de 3, que tem uma baixa vazão, com uma alta concentração de C. Assim, a retirada desse reúso, evita a necessidade da regeneração de C neste ponto, porém, em contrapartida, gera um pequeno aumento (3,6 t/h) no consumo de água a 0 ppm para atender a especificação da concentração de saída de B. O novo fluxograma é mostrado na Figura AI2.1.5a.

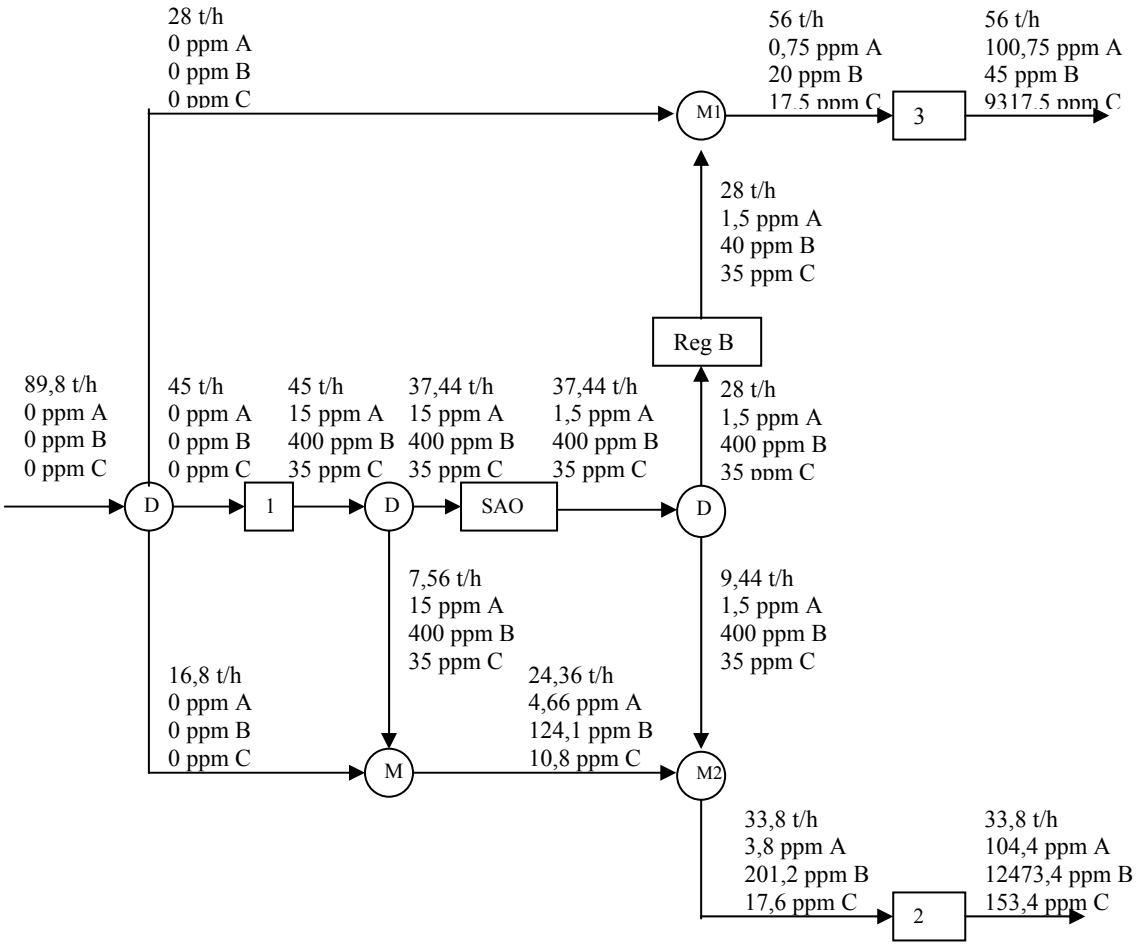


Figura AI2.1.5a – Fluxograma da Figura 2.1.4a sem regeneração do contaminante C (regeneração e reuso)

Passo 6: As Figuras AI2.1.4b e AI2.1.5b mostram os fluxogramas para regeneração e reuso com as técnicas de regeneração selecionadas. No fluxograma da Figura AI2.1.5a é excluído o regenerador para o contaminante C. As eficiências de regeneração dos contaminantes A, B e C são 90%, 90% e 99% respectivamente no fluxograma da Figura AI2.1.4a. No fluxograma da Figura AI2.1.5a as regenerações são de 90%, apenas dos contaminantes A e B.

A decisão do melhor fluxograma entre os das Figuras AI2.1.4a e AI2.1.5a, necessita de uma análise econômica envolvendo o custo da água a 0 ppm e dos processos de regeneração adotados. Para calcular o custo anual total dos fluxogramas é necessário identificar as técnicas de tratamento para regeneração dos contaminantes B e C. A técnica de tratamento para o contaminante A pode ser substituída por outra que permita a remoção simultânea de outro contaminante e que se mostre economicamente viável.

Para atender as concentrações máximas de entrada na operação 2 é necessário regenerar A, B e C na saída da operação 1. A técnica que permite a remoção simultânea de A, B e C é CFS. Na Figura AI2.1.4b a regeneração de A, B e C são realizadas em um mesmo regenerador, coagulação- sedimentação-filtração (CFS).

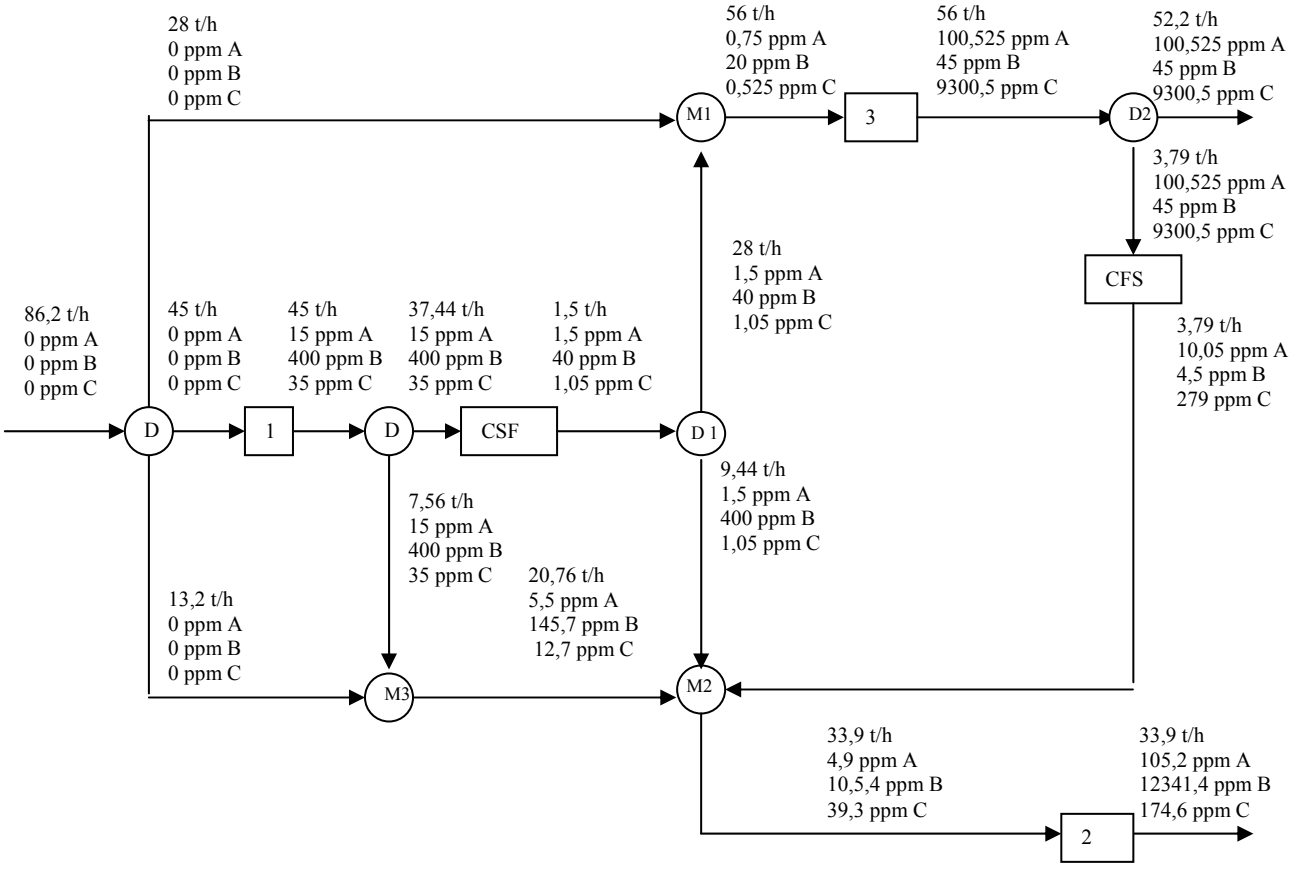


Figura AI2.1.4b – Fluxograma Final para regeneração e reuso com técnicas de tratamento selecionadas (com regeneração do contaminante C)

A Figura AI2.1.5b mostra a regeneração de A e B através SAO e stripping respectivamente. As concentrações foram ajustadas com a eficiência dos regeneradores selecionados.

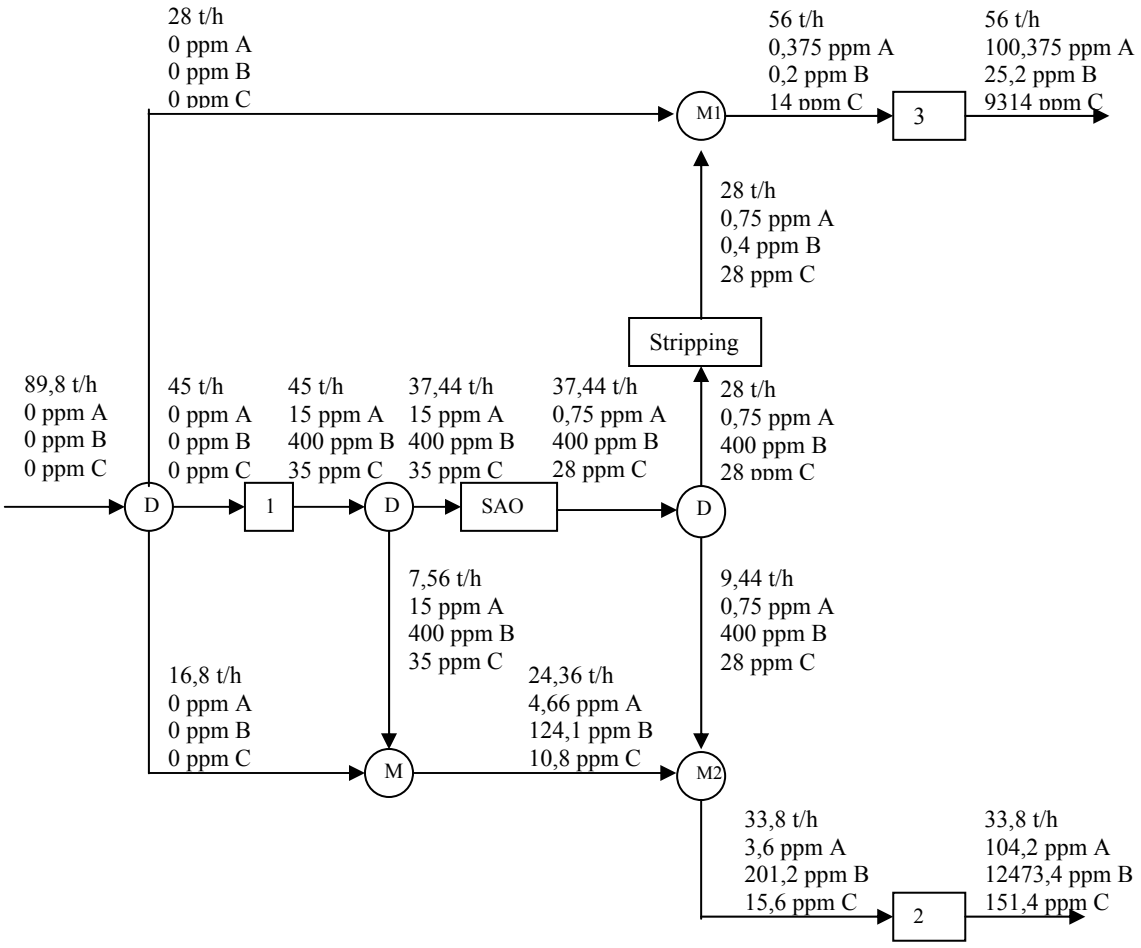


Figura AI2.1.5b – Fluxograma da Figura AI2.1.5a sem regeneração do contaminante C, com técnicas de tratamento selecionadas

Para o cálculo do custo total serão utilizados os dados econômicos dos trabalhos de Takama *et al.* (1980) e de Wang e Smith (1994) para os processos de regeneração dentro da planta e para o tratamento do efluente no final de linha respectivamente.

As Tabelas AI2.1.4 e AI.2.1.5 mostram as técnicas de tratamento viáveis e respectivos dados para avaliação econômica, conforme Takama et al. (1980) e Wang e Smith (1994).

Tabela AI 2.1.4 – Dados econômicos para estimativa de custo da regeneração (Takama *et al.*, 1980)

Taxa anual de retorno (%) : 13,15%					
Tempo de operação anual: 8000 h/a			Eficiência (%)		
Custo	Investimento ($)	Operacional ($)	H_2S	óleo	SS
Stripping	16800 $Q^{0,7}$	1,0 Q	99,9	0	0
SAO	4800 $Q^{0,7}$	---	0	95	20
Coagulação, Sedimentação, Filtração(CSF)	12600 $Q^{0,7}$	0,0067 Q	90	90	97
Custo utilidade água limpa ($/ton): 0,30					

Para o cálculo do custo de tratamento final de efluentes utilizou-se os dados econômicos da Tabela AI2.1.5.

Tabela AI2.1.5 – Dados econômicos para cálculo do custo tratamento final de efluentes (Wang e Smith, 1994)

Custo	Investimento ($)	Operacional ($)
Tratamento final de linha	34200 $f^{0,7}$	1,0067 f

Onde f é a vazão de água diferente da água regenerada em t/h.

O custo de investimento consiste no investimento fixo, de partida da planta e de capital de giro. O custo operacional inclui custos diretos com matéria prima e utilidades e os indiretos. O custo total inclui custo com água na fonte, tratamento de efluentes e custo da regeneração.

Os fluxogramas das Figuras AI2.1.4b e AI2.1.5b com regeneração e reúso são comparados quanto ao custo e em relação ao máximo reúso. Os dados de vazão de consumo de água limpa utilizado na avaliação econômica são 106,7 /th para máximo reúso e de 86,2 t/h (Figura AI2.1.4b) e 89,8 t/h (Figura AI2.1.5b) para regeneração e reúso. Na Figura AI2.1.4b são regenerados 37,44 t/h no regenerador de A, e 3,79 t/h no regenerador de C, e na Figura AI2.1.5 é zerada a regeneração do contaminante C.

O custo anual total foi constituído de custo com água limpa e custo com regeneração.

A Tabela AI 2.1.6 apresenta os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso.

Tabela AI 2.1.6 – Resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração de A, B, C e reuso (Figura A2.1.4b)	Regeneração de A, B e reuso (Figura A2.1.5b)
Vazão (t/h)	135	106,7	86,2	89,8
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	324.000	256.080	206.880	215.520
Custo investimento total amortizado	1.059.887	898.962	944.560	1.030.469
Custo operacional total	324.136	256.187	206.967	215.638
Custo anual total	1.384.023	1.155.149	1.151.527	1.246.107
Custo tratamento final de linha	1.060.023	899.069	774.337	796.836
Custo anual total sem tratamento final de linha	324.000	256.080	377.190	449.271

Pelo resultado obtido verificou-se que, a opção para máximo reuso apresenta o menor custo anual total. Embora o consumo de água seja maior que com a regeneração, não ocorre aumento de custo operacional e de investimento com equipamentos de regeneração.

A opção para regeneração e reuso apresenta menor custo anual total que regeneração e reciclo, isto se deve provavelmente ao menor consumo de água limpa em relação a opção sem regeneração do contaminante C e também porque a regeneração de C foi realizada no mesmo equipamento (coagulação, floculação e sedimentação) que A e B simultaneamente.

A redução no custo de investimento, em relação ao consumo base, se deve, provavelmente, ao fato de serem necessários menores equipamentos para tratamento do efluente final. O custo de investimento advindo com a inclusão de equipamentos de

regeneração, em relação ao máximo reúso, parece ser compensado com a redução das vazões de consumo de água limpa e de efluente final gerado.

O custo de investimento da planta com máximo reúso é menor que com regeneração e reúso, apesar da maior carga de contaminantes no efluente final e conseqüente dimensionamento de equipamentos maiores e em maior número.

O custo operacional da planta com máximo reúso é menor que na planta original, apesar do maior volume ou vazão de efluente tratado que na opção com regeneração. O custo com água limpa na planta com máximo reúso é maior que na opção com regeneração e reuso, o qual parece ser compensado pelo menor custo de investimento. A opção com máximo reuso tem menor custo anual total que a regeneração.

Passo 4: Retornando ao passo 4 para síntese do fluxograma com regeneração e reciclo.

Para opção de regeneração e reciclo as Figuras AI2.1.6a, AI2.1.6b e AI2.1.6c apresentam os fluxogramas viáveis referentes ao DFA da Figura AI2.1.2b. Existem três opções para fluxograma com regeneração e reciclo. Na 1.ª opção a água regenerada proveniente da operação 2 é reciclada para as operações 2 e 3.

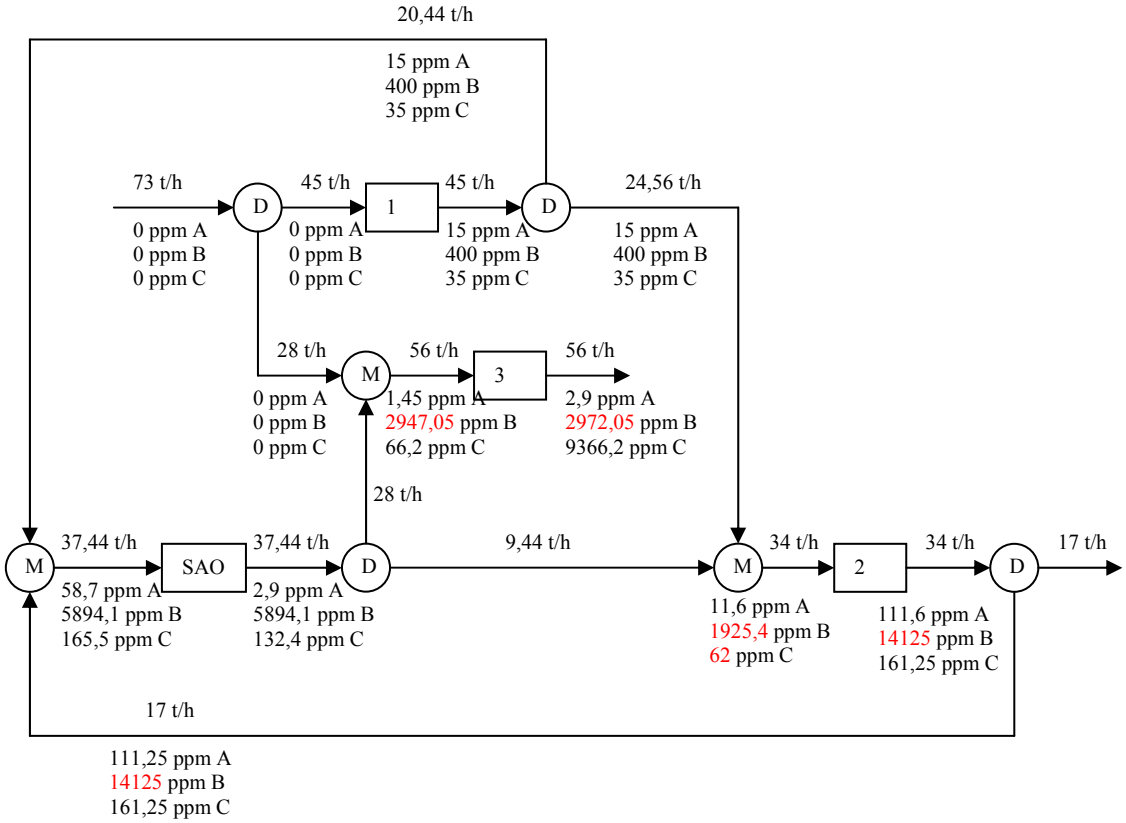


Figura AI2.1.6a – Fluxograma regeneração e reciclo, 1.ª opção

A Figura AI2.1.6b mostra a 2.ªopção de fluxograma para regeneração e reciclo, onde a água regenerada proveniente da operação 3 é reciclada para as operações 2 e 3.

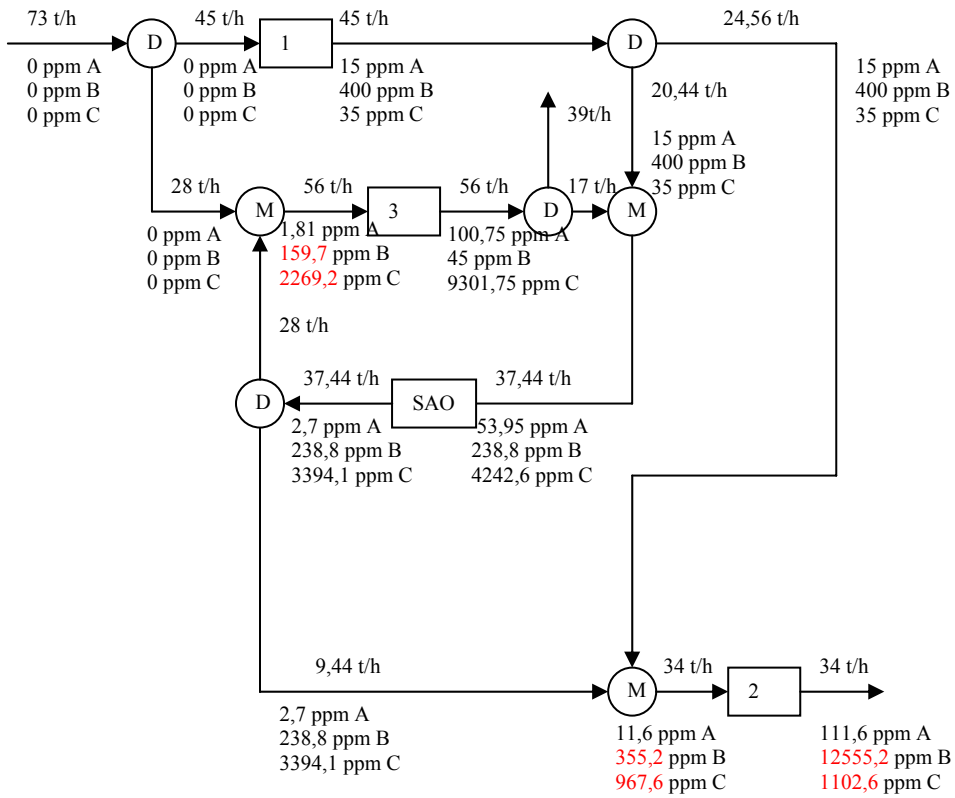


Figura AI2.1.6 b - Fluxograma regeneração e reciclo, 2.ªopção

A Figura AI2.1.6c mostra a 3.ªopção de fluxograma para regeneração e reciclo, onde a água regenerada proveniente das operações 2 e 3 é reciclada para as operações 2 e 3.

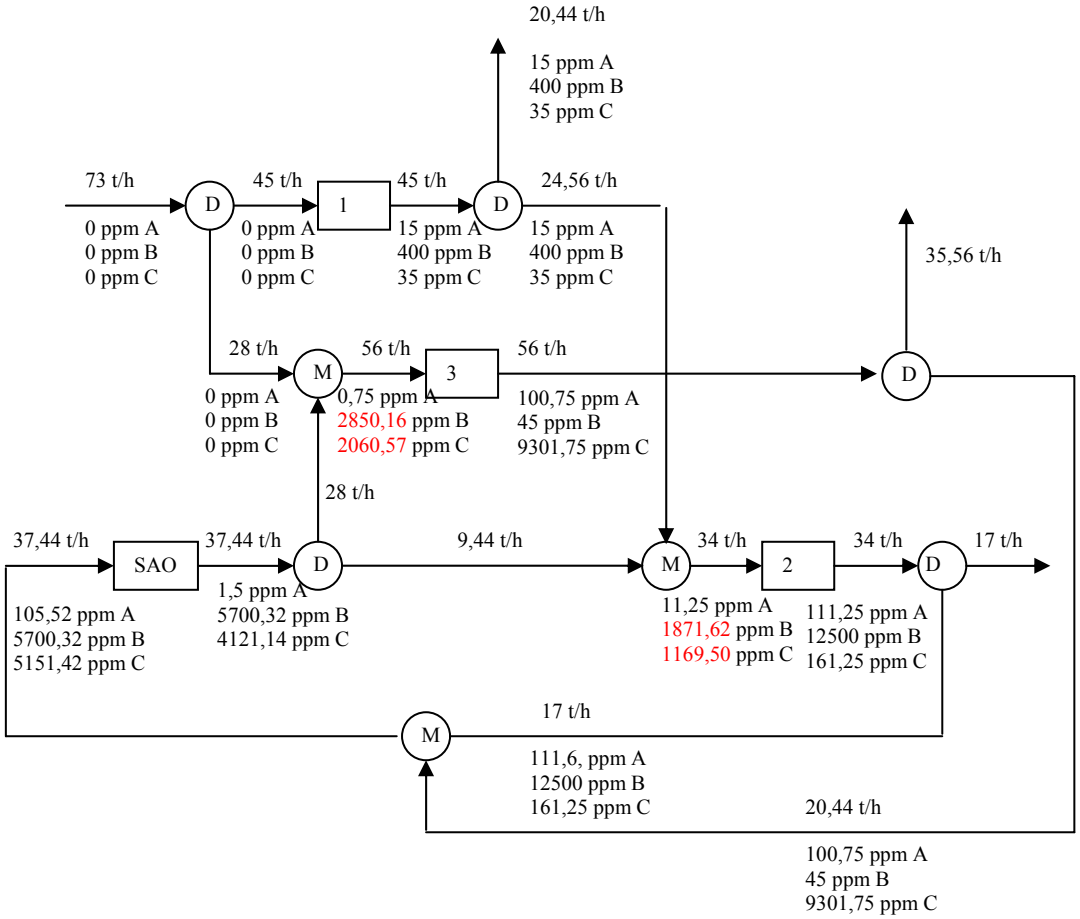


Figura AI2.1.6c – Fluxograma regeneração e reciclo, 3.ª opção

Passo 5: No fluxograma da Figura AI2.1.6a, as concentrações máximas de B nas operações 3 e 2 foram violadas. A concentração máxima de A na entrada da operação 2 foi violada também. É necessário regenerar o contaminante B no reciclo da operação 2. O contaminante B pode ser regenerado através stripping ou por coagulação, floculação e sedimentação. Neste caso será necessário utilizar as duas técnicas para atingir a concentração de entrada máxima da operação 3, conforme mostra a Figura AI2.1.7a.

As concentrações de A e B nas operações 2 e 3 no fluxograma da Figura AI2.1.6b foram violadas. A Figura AI2.1.7b mostra o fluxograma com o ajuste das concentrações.

As concentrações de B e C foram violadas no fluxograma da Figura AI2.1.6c. Isto ocorre porque foi considerada a concentração do contaminante A saída da operação 1 para calcular a concentração de água regenerada no DFA. Entretanto, objetivando o reciclo nas

operações 2 e 3, os efluentes regenerados neste fluxograma são provenientes das operações 2 e 3.

Passo 6: As Figuras AI2.1.7a, AI2.1.7b e AI2.1.7c mostram os fluxogramas para regeneração e reciclo com ajuste das vazões e concentrações.

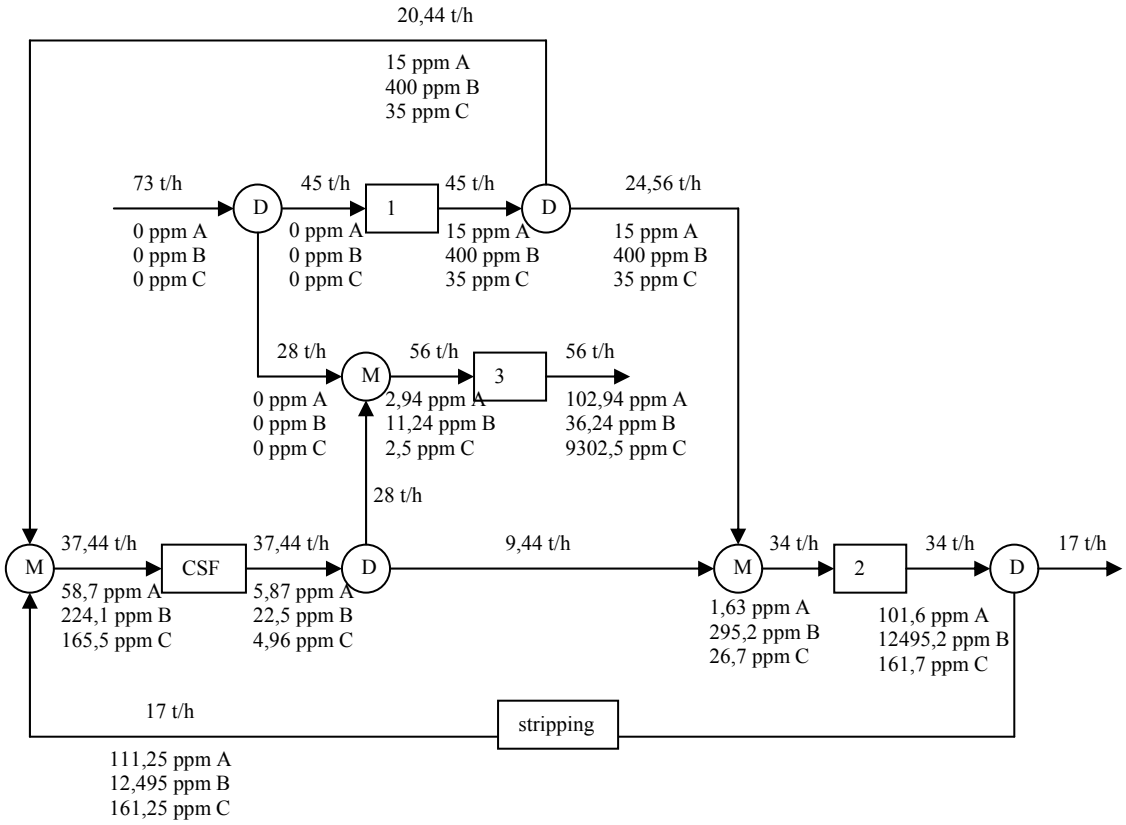


Figura AI2.1.7a – Fluxograma regeneração e reciclo com ajuste das concentrações, 1.ªopção

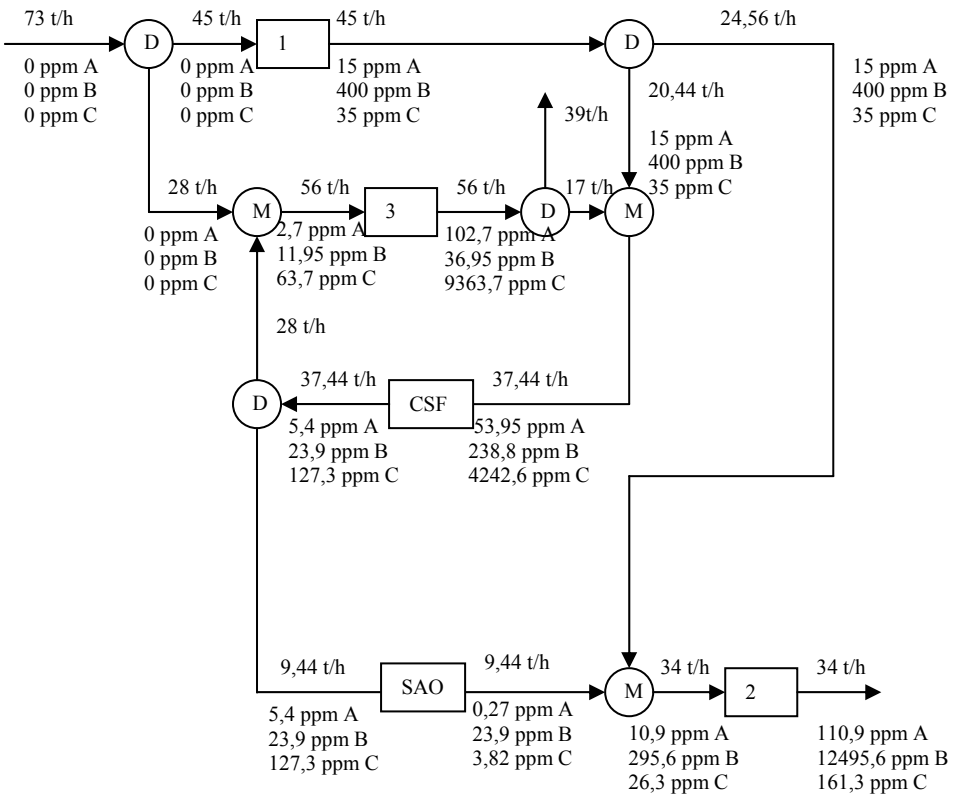


Figura AI2.1.7b - Fluxograma regeneração e reciclo com ajuste das concentrações, 2.ªopção

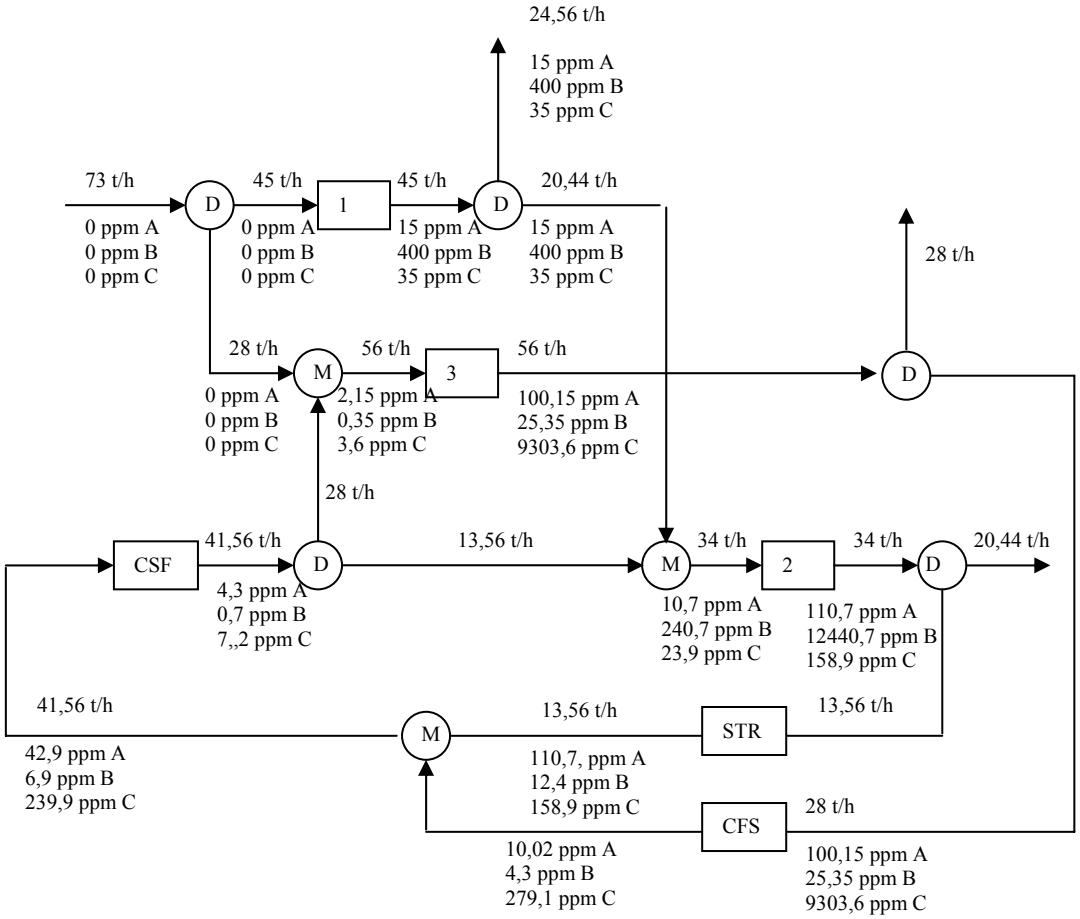


Figura AI2.1.7c – Fluxograma regeneração e reciclo com ajuste de concentrações, 3.ª opção

A Tabela AI 2.1.7 apresenta os resultados da avaliação econômica para regeneração e reciclo.

Tabela AI 2.1.7 – Resultados da avaliação econômica para regeneração e reciclo

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reciclo (Figura AI2.17a)	Regeneração e reciclo (Figura AI2.1.7b)	Regeneração e reciclo (Figura AI2.1.7c)
Vazão (t/h)	135	106,7	73	73	73
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0	
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	2.434.449,50	1.855.500,58	175.200,00	175.200,00	175.200,00
Custo tratamento (ppm)	1.623.067,44	1.288.950,22	174.982,89	25.968,56	158.192,53
Custo anual total sem tratamento final	4.057.516,94	3.144.450,81	350.182,89	201.168,56	333.392,53
Custo tratamento final	1.226.611,20	977.532,60	98684,80	98684,80	98684,80

AI2.2Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

Será aplicado procedimento para síntese do fluxograma com mínimo consumo de água limpa através regeneração e reúso e regeneração e reciclo com base na seleção da técnica de tratamento cuja eficiência seja suficiente para atingir uma concentração de saída do regenerador igual a menor concentração de entrada das operações que não utilizam água limpa para o contaminante de referência. A.

O exemplo extraído do trabalho de Wang e Smith (1994) envolvendo múltiplos contaminantes e três operações será resolvido. A Tabela AI 2.1 contêm dados referentes à vazão das operações e concentração de entrada e saída máxima em cada operação.

Passo 1: O primeiro passo para construção do diagrama de fontes de água (DFA) é determinar o contaminante de referência. Neste caso o contaminante A é o referência, conforme mostra o Passo 1 do item AI2.1.

A Tabela AI2.1.2 mostra os dados do problema com a concentração dos contaminantes deslocadas em relação ao contaminante de referência.

Passo 2: Construir DFA para máximo reuso.

O DFA é construído para o referência A considerando máximo reúso, conforme mostra a Figura AI2.1.1 Neste DFA a concentração pinch é de 15 ppm de A, com um consumo de água à 0 ppm de 106,7 t/h.

Seleciona-se então a operação 1 para disponibilizar água para regeneração, visto que a sua concentração de entrada é a mais baixa e a sua concentração de saída é exatamente a concentração *pinch*.

Passo 3:A concentração de saída do regenerador é igual a menor concentração de entrada nas operações (Co), 0,75 ppm. O DFA é construído considerando regeneração e reúso do efluente da operação 1, o que implica na disponibilidade de uma nova fonte com 0,75 ppm A e vazão limitada a 45 t/h. A Figura AI2.2.1a apresenta o DFA para regeneração e reuso.

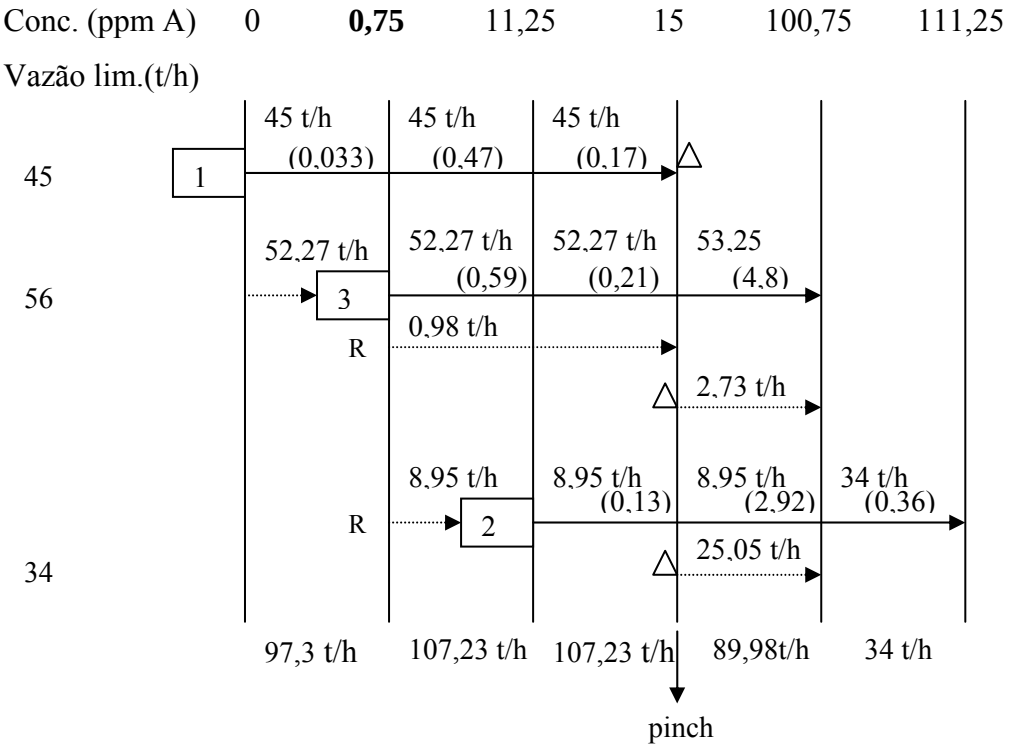


Figura AI2.2.1a - Fluxograma para regeneração diferenciada e reuso

O DFA para regeneração e reciclo é apresentado na Figura AI2.2.1b.

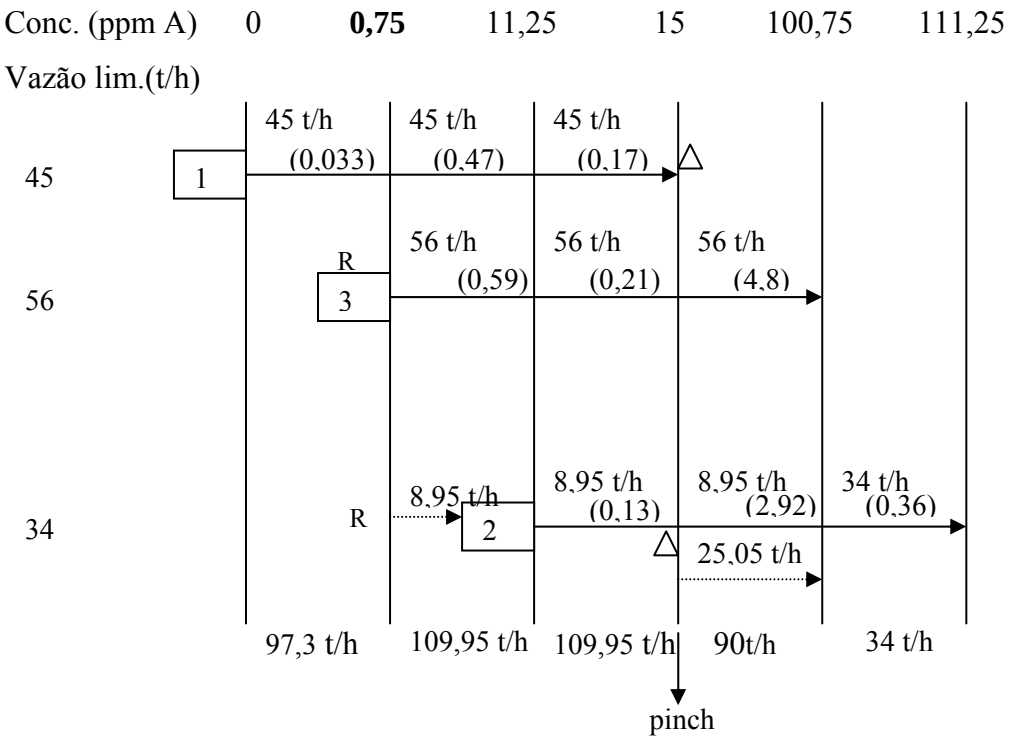


Figura AI2.2.1b - Fluxograma para regeneração diferenciada e reciclo

Passo 4:Após obter-se o DFA para o contaminante de referência e na ausência de outras restrições, é então realizada a síntese do fluxograma, no qual é verificada a transferência de massa dos demais contaminantes em cada operação. Essa verificação foi realizada seguindo o fluxograma construído a partir do DFA para o referência e permitiu identificar a necessidade de regenerar ou não os outros contaminantes. A eficiência de regeneração também poderia ser estimada no próprio DFA utilizando as vazões calculadas para o contaminante A em cada intervalo para determinar as concentrações de entrada de B e C correspondentes nas operações. Ou seja, com as concentrações de entrada calculadas para todos os contaminantes, poderiam ser determinadas a eficiência de regeneração dos outros contaminantes ou então recalcular a vazão da operação para ajuste das concentrações de entrada máxima. O fluxograma correspondente ao DFA da Figura 2.2.1a é mostrado na Figura 2.2.2a, com as respectivas concentrações de todos os contaminantes.

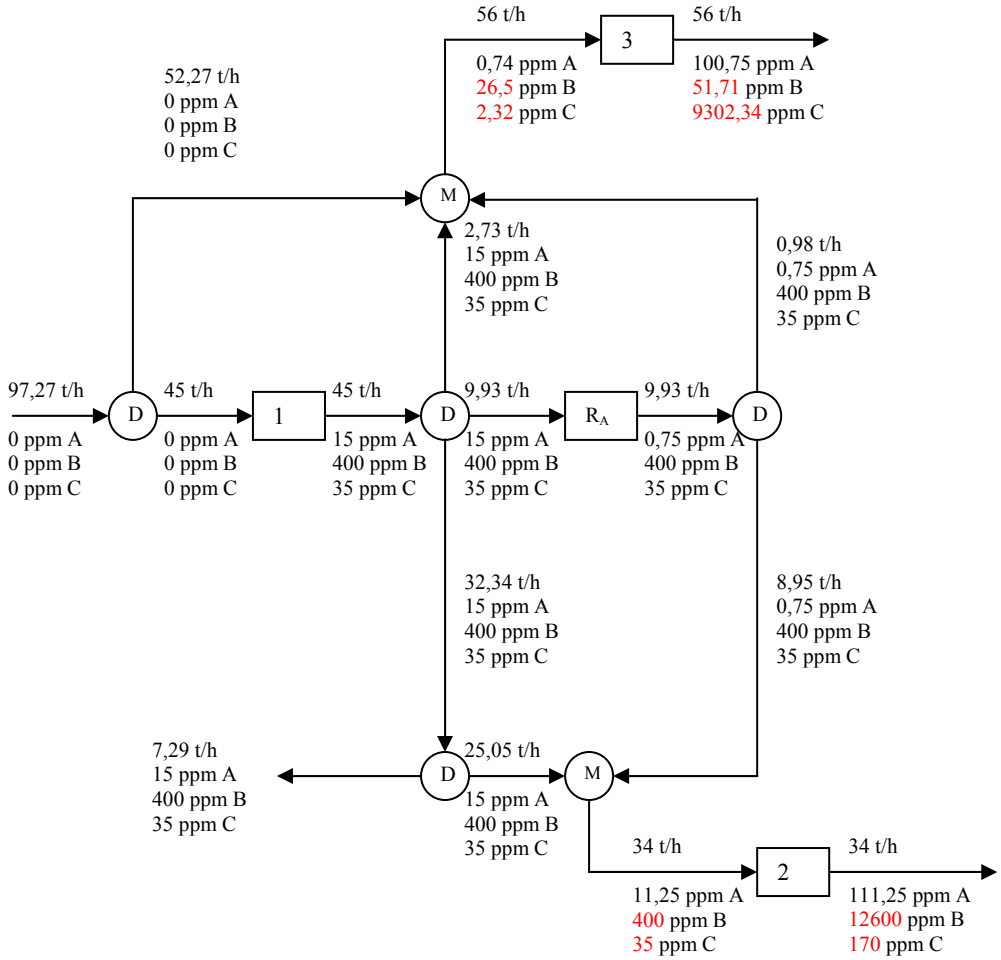


Figura AI 2.2.2a – Fluxograma referente ao DFA da Figura AI2.2.1a para regeneração e reuso

Na Figura 2.2.2b é apresentado o fluxograma para regeneração e reciclo referente ao DFA da Figura 2.2.1b.

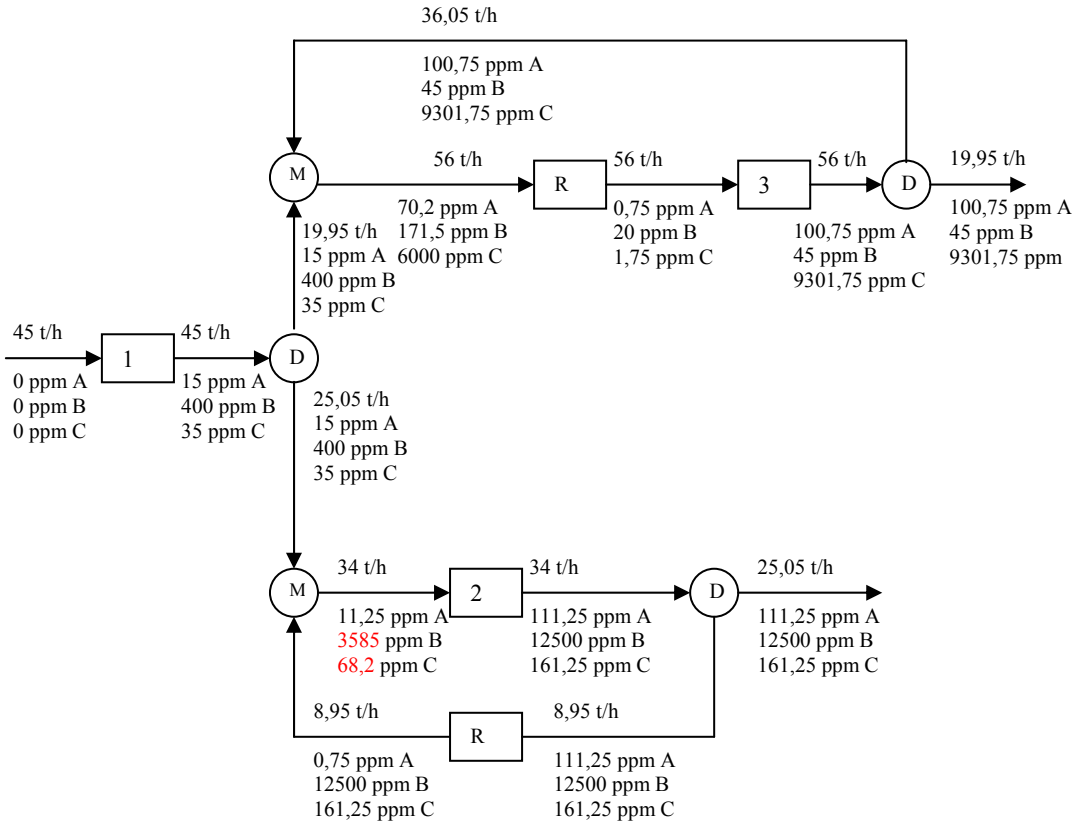


Figura AI 2.2.2b – Fluxograma referente ao DFA da Figura 5.2b para regeneração e reciclo

Passo 5: Na Figura AI2.2.2a as concentrações de B e C ultrapassaram os valores máximos limites nas operações 3 e 2. Com objetivo de tratar uma menor vazão (3,71 t/h), estimou-se através do balanço de massa no misturador, a concentração de B e C na corrente de reúso proveniente da operação 1 para operação 3. Na operação 2 também inclui-se dois regeneradores para os contaminantes B e C na corrente de 8,95 t/h. No fluxograma da Figura AI 2.2.2b as concentrações máximas dos contaminantes B e C foram violadas nas operações 2 e 3.

Passo 6: Para ajuste das concentrações dos contaminantes no fluxograma da Figura AI 2.2.2a, foram incluídos regeneradores para B e C na alimentação das operações 3 e 2, conforme mostra a Figura AI 2.2.3a. A Figura AI 2.2.3a apresenta o fluxograma para regeneração e reuso com as novas concentrações ajustadas para os contaminantes B e C.

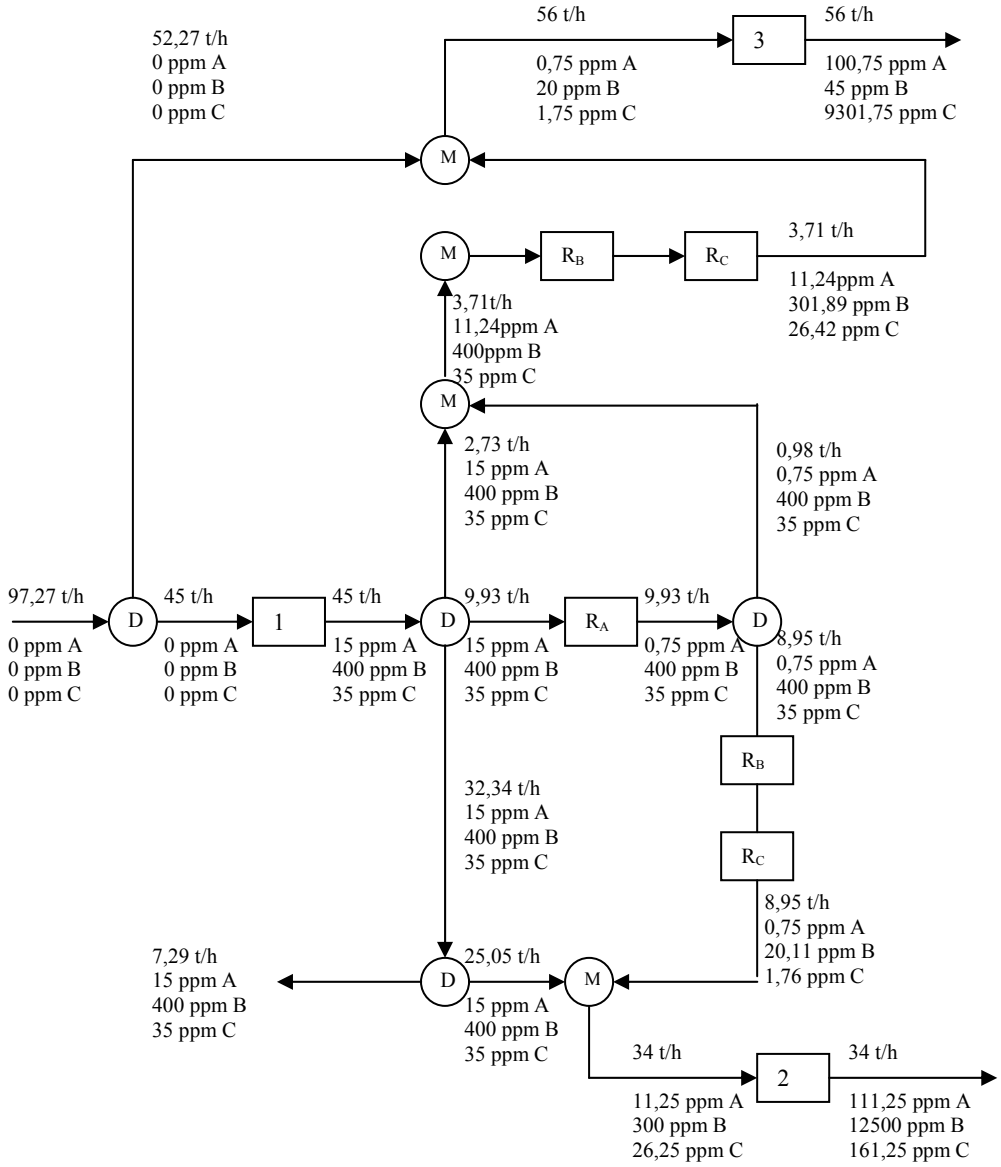


Figura AI 2.2.3a – Fluxograma para regeneração e reúso com ajuste das concentrações

A Figura 2.2.3b apresenta o fluxograma para regenereação e reciclo com as novas concentrações ajustadas para os contaminantes B e C.

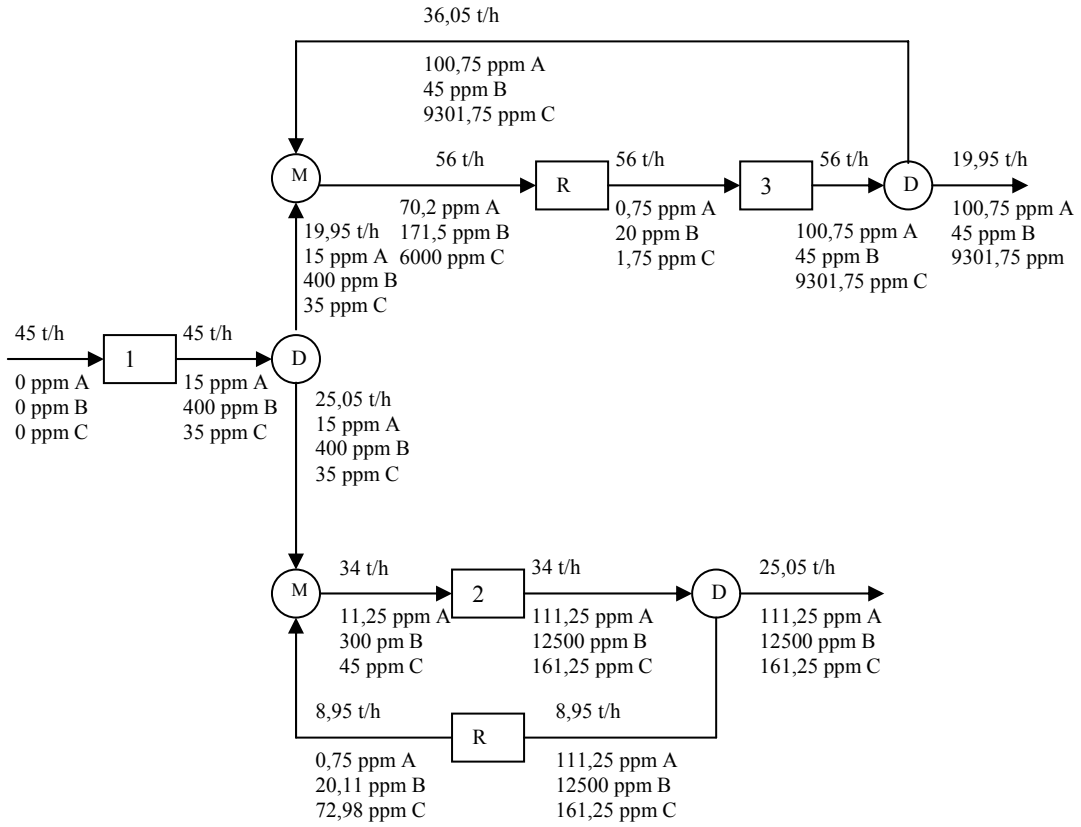


Figura AI 2.2.3b – Fluxograma para regeneração e reciclo com concentrações ajustadas

Na Figura AI2.2.3a, a eficiência dos regeneradores de B e C na operação 3 são de 24,5% para ambos contaminantes e, na operação 2 a eficiência é de 94,97 % para os contaminantes B e C. As eficiências são iguais para os contaminantes devido a relação de transferência fixa dos contaminantes utilizada no deslocamento das concentrações no Passo 1. Mas as concentrações dos contaminantes após a regeneração são diferentes o que caracteriza a regeneração diferenciada destes, ou seja, a concentração de saída não é fixa e igual para todos os contaminantes. Isto permite o reuso do efluente na concentração de entrada máxima da operação, a qual é maior que a concentração de descarte, o que garante o mínimo consumo de água. Vale ressaltar que a adoção da concentração de saída do regenerador fixa e com valor igual a concentração de descarte do efluente final levaria ao seu reuso ou reciclo com concentração inferior a de concentração de entrada máxima da operação. A meta de eficiência para os contaminantes A, B e C no fluxograma para regeneração e reuso (Figura AI2.2.3a) é mostrada na Tabela AI.2.2.1 e a meta de eficiência para regeneração e reciclo (Figura AI2.2.3b) é mostrada na Tabela AI2.2.2

Tabela AI 2.2.1 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes

(Figura A2.2.3a - Regeneração e reuso)

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
B	3	24,5	3,71
C	3	24,5	3,71
B	2	94,97	8,95
C	2	94,97	8,95
A	1	95	9,93

Tabela AI 2.2.2 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes

(Figura AI2.2.3b – Regeneração e reciclo)

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A	3	98,9	56
B	3	88,3	56
C	3	99,97	56
A	2	99,33	8,95
B	2	99,84	8,95
C	2	98,91	8,95

As metas de eficiência para regeneração e reciclo são de quase 100% e somente podem ser atingidas para remoção de H_2S (contaminante B) através *stripping*. Assim, é necessário ajustar a concentração dos contaminantes A e C com aumento da vazão de água limpa.

Passo 7: Conhecidos os contaminantes e com base nas informações das Tabelas 2.3 e 2.4 pode-se considerar a disponibilidade dos seguintes processos de regeneração:

- Contaminante A: Lodo ativado (90%), ozônio (25%), adsorção c.a. (72%), separador água- óleo -SAO (95%), Coagulação –floculação-sedimentação - CFS (90%)
- Contaminante B: Stripping (99,9%), CFS (90%)
- Contaminante C: Troca iônica, CFS (97%), SAO (20%)

Dentre os tratamentos viáveis deve-se verificar aquele que atenda a regeneração necessária para máximo reúso, ou seja, que atinja a concentração de entrada máxima da operação com menor concentração de entrada, a fim de obter o máximo reúso de água limpa.

Wang e Smith utilizaram apenas uma técnica de tratamento para regeneração: stripping com 99,9% e um sistema de tratamento final de efluentes.

Passo 8: Para regeneração e reuso, a vazão de água limpa consumida é de 97,3 t/h e as técnicas que atendem as metas de eficiência são separador água-óleo para o contaminante A (óleo) na saída da operação 1, *stripping* 99,9% para contaminante B (H_2S) e e SAO para o contaminante C (SS) para corrente que é reutilizada na operação 2. Para a operação 3 é necessário remover apenas o contaminante B (H_2S) em 24,5% através coagulaçã-floculação –sedimentação (CFS) porque é uma técnica com menor índice de custo de investimento e operacional que o *stripping*. O contaminante C foi removido no SAO utilizado para remoção de óleo na saída da operação 1. O fluxograma final para regeneração e reuso é apresentado na Figura AI2.2.4a, no qual estão representadas as técnicas de tratamento. O custo deste fluxograma é de 1.783.950,06 $/a conforme dados de avaliação econômica de Takama et al. (1980).

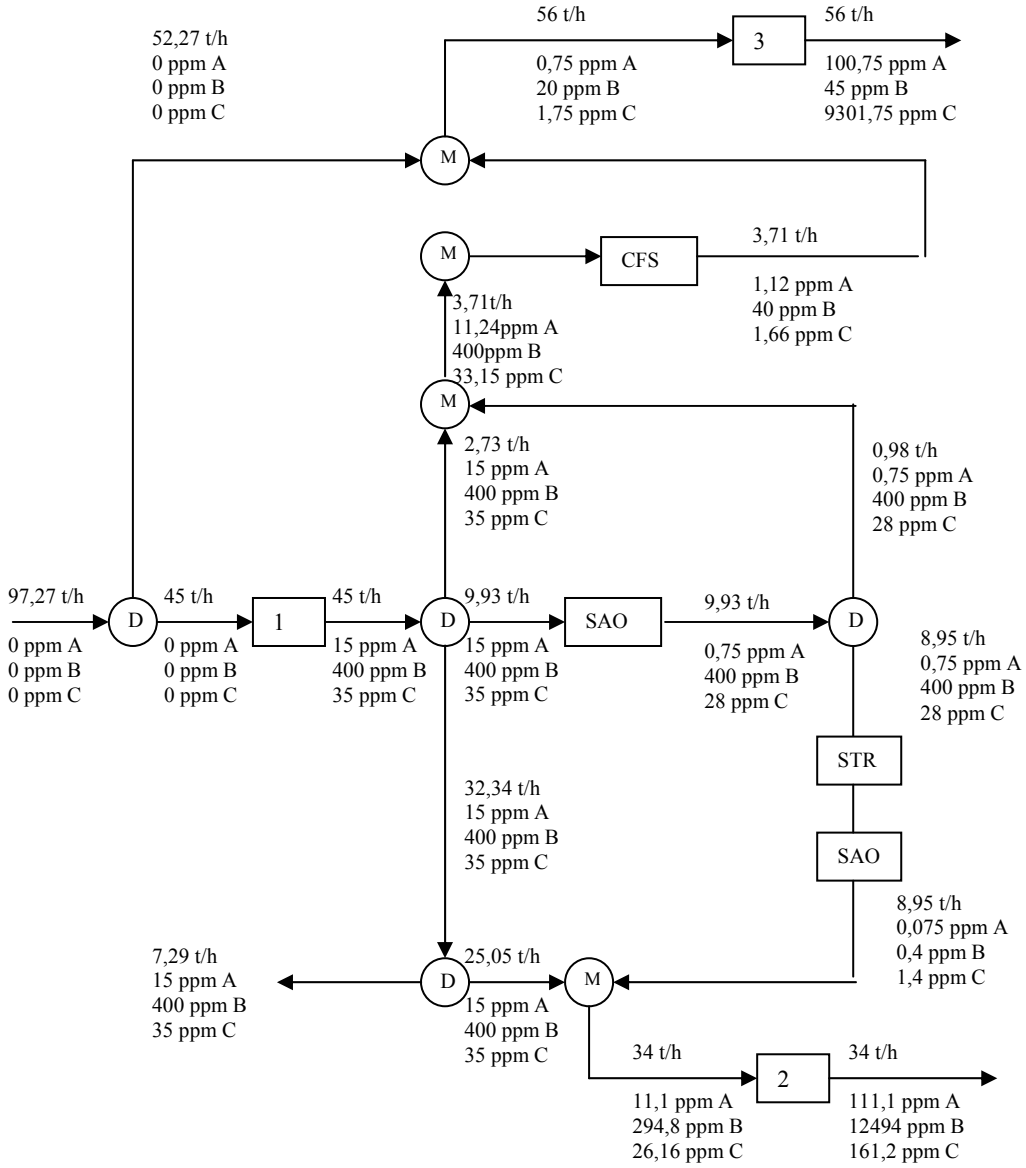


Figura AI 2.2.4a – Fluxograma para regeneração e reúso com técnicas de tratamento

Para regeneração e reciclo, a vazão de água limpa é de 45 t/h e as técnicas que atendem a meta de eficiência são separador água óleo (SÃO) seguido de cosgulação-floculação-sedimentação (CFS) no reciclo do efluente da operação 2 e três tratamentos de CFS em série no reciclo da operação 3 misturado com reuso de efluente da operação 1 após tratamento através SAO.

A Figura AI2.2.4b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo com as técnicas de tratamento viáveis que atendem a meta de eficiência especificada.

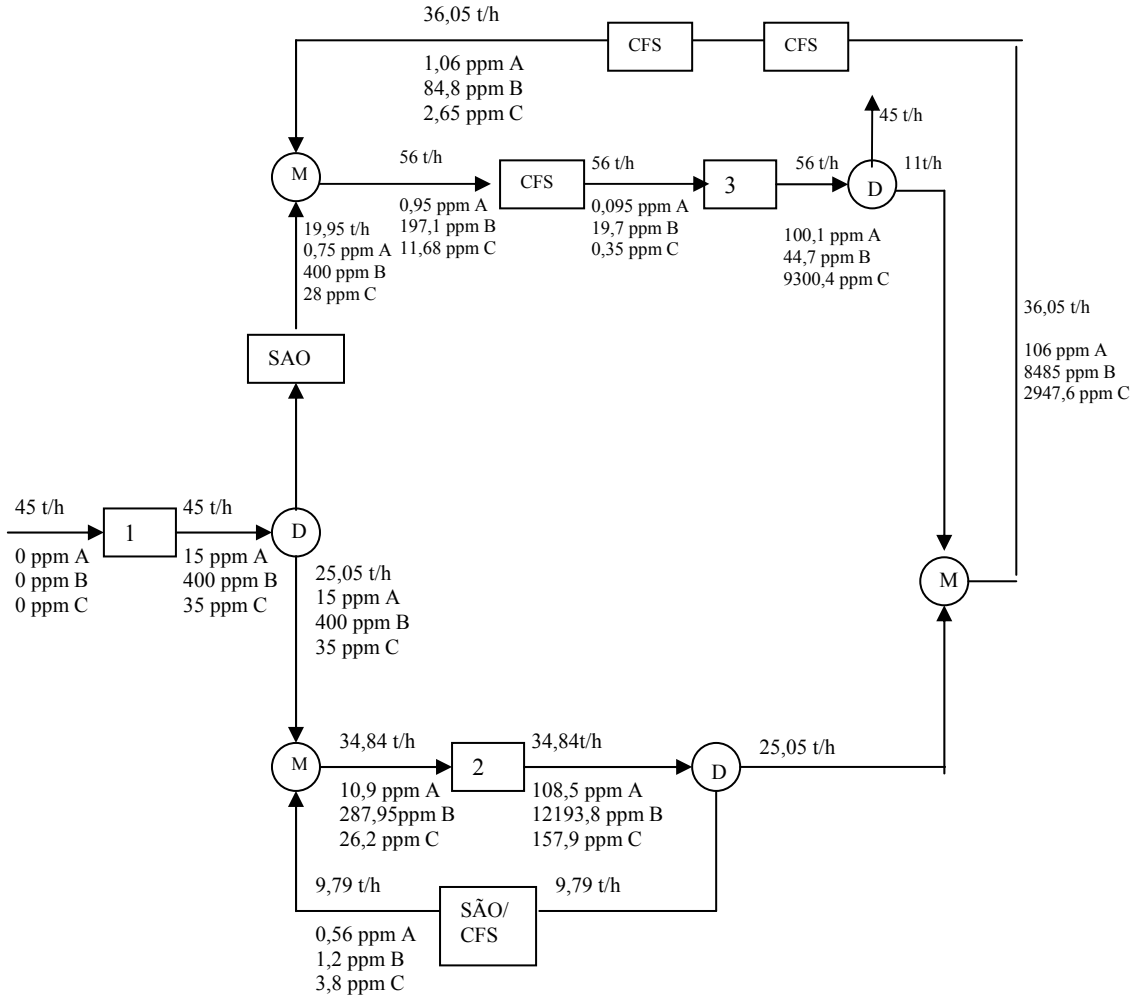


Figura AI 2.2.4b – Fluxograma para regeneração e reciclo com técnicas de tratamento

Para o cálculo do custo total serão utilizados os dados econômicos dos trabalhos de Takama *et al.* (1980) e de Wang e Smith (1994) para os processos de regeneração dentro da planta e para o tratamento do efluente no final de linha respectivamente.

Para o cálculo do custo de água na fonte será considerado apenas o custo de produção ou operacional representado pelo custo de matéria prima e utilidades, ou seja, a vazão de água limpa consumida.

Custo matéria prima + Custo utilidades = $[\Sigma(p_i * q_i)] * f_o$ ($/a)

onde:

p_i – preço ou custo unitário do item i ($/Kg)

qi - taxa de consumo horário do item (kg/h):

f_o – fator anual de operação da planta (horas/ano): h/a

A tarifa da água CEDAE é de R$/$m^3$ 1,477773 e o cálculo do preço é distribuído em faixas de consumo. A vazão de consumo em cada faixa é multiplicada por um fator de diferenciação, o qual para indústrias é: 1 para faixa de 1 até 20 m^3/30 dias, 2,20 para faixa de 21 até 30 m^3/30 dias e 3 para faixa acima de 30m^3/30 dias. Assim, adotando-se o cálculo do custo com matéria prima em ($/ano) têm-se o preço da água (p_a) fornecida pela CEDAE como sendo a tarifa em cada faixa, ou seja, R$/$m^3$ 1,477773 na faixa 1, R$/$m^3$ 3,2511006 na faixa 2 e R$/$m^3$ 4,433319 na faixa 3, multiplicada pela respectiva vazão. Admitindo-se ainda que as vazões de consumo de água limpa nos processos industriais sejam acima de 30m^3/mês, o preço da água (p_a) a ser reduzido é na faixa 3 e igual a R$/$m^3$ 4,433319. Logo pode-se obter:

pi : 4,43 R$/$m^3$ para faixa 3 (CEDAE) ou 0,00443 R$/kg

qi : 106,7 m^3/h (106700 kg/h) ou 76824 m^3/mês

f_o : 8600 h/a

$p_a * q_a$ = 1,477773 x 20 + 3,2511006 x 10 + 4,433319 x 67,3= R$/mês 70.056=

$p_a * q_a$ = R$/h 431,26 = 196 $/h

Custo matéria prima = 196 $/h * 8600 h/a = 1.685.847,92 $/a

Considerando que a regeneração utilize as técnicas de tratamento: i) stripping, ii) separador água óleo, iii) coagulação, sedimentação e filtração, conforme Takama *et al.*(1980), os dados para avaliação econômica são apresentados nas Tabelas AI 2.1.4 e AI2.1.5.

O custo de investimento consiste no investimento fixo, de partida da planta e de capital de giro. O custo operacional inclui custos diretos com matéria prima e utilidades e os indiretos. O custo total inclui custo com água na fonte, tratamento de efluentes e custo da regeneração.

Os fluxogramas das Figuras 5.5a e 5.5b com regeneração são comparados quanto ao custo e em relação ao máximo reúso. Os dados de vazão de consumo de água limpa utilizados na avaliação econômica são 106,7 /th para máximo reúso e de 97,3 t/h (Figura 5.5a) para regeneração e reuso e 45 t/h (Figura 5.5b) para regeneração e reciclo.

O custo anual total inclui custo com água limpa na fonte, custo com regeneração e de tratamento final de efluentes.

A Tabela AI 2.2.3 apresenta os resultados da avaliação econômica.

Tabela AI 2.2.3 – Resultados da avaliação econômica

	consumo base	máximo reúso	regeneração e reúso	regeneração e reciclo
Vazão (t/h)	135	106,7	97,3	45
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo da água a 0 ppm	2.434.449,50	1.855.500,58	251.034	116.100
Custo total investimento com amortização anual	105.988,74	89.896,17	55.935	555.794
Custo total operacional	1.517.078,70	1.199.054,05	1.170.604	513.638
Custo total anual	4.057.516,94	3.144.450,81	1.226.539	1.069.432

Pelo resultado obtido verificou-se que, a opção com regeneração e reciclo do contaminante C, apresenta menor custo anual total apesar da necessidade de mais equipamentos de regeneração. Isto se deve provavelmente ao menor consumo de água na fonte em relação a opção para regeneração e reuso.

A redução no custo de investimento, em relação ao consumo base, se deve, provavelmente, ao fato de serem necessários menores equipamentos para tratamento de efluentes final. O custo de investimento advindo com a inclusão de equipamentos de regeneração, em relação ao máximo reúso, parece ser compensado com a redução da vazão de consumo de água limpa.

O custo de investimento da planta com máximo reúso é maior que com regeneração e reúso, devido a maior carga de contaminantes no efluente final e conseqüente aumento no custo total para o tratamento final de efluentes.

O custo operacional da planta com máximo reúso é menor que na planta original e maior que o da planta com regeneração, devido ao maior volume ou vazão de efluente tratado que na opção com regeneração.

O resultado obtido com os dois algoritmos para o exemplo de Wang e Smith 1994 é apresentado na Tabela AI 2.2.4.

Tabela AI2.2.4 – Resultados dos exemplo de Wang e Smith (1994)

Resultados	Algoritmo 2.4.2.1			Algoritmo 2.4.2.2
(Wang e Smith, 1994)	Regeneração de A, B, C e reuso	Regeneração de A e B e reuso		Regeneração e reuso
Custo Anual Total ($/a)	1.151.527	1.246.107		1.226.539
Vazão 0 ppm (t/h)	86,2	89,8		97,3
	Regeneração e reciclo	Regeneração e reciclo	Regeneração e reciclo	Regeneração e reciclo
Custo Anual Total ($/a)	350.183	201.168	333.392	1.069.432
Vazão 0 ppm (t/h)	73	73	73	45

Para regeneração e reuso o menor custo anual total foi obtido com o algoritmo do item 2.4.2.1 baseado na seleção da técnica de tratamento com custo anual total mínimo. Uma característica observada neste fluxograma é que com a regeneração dos três contaminanetes têm-se redução no consumo de água limpa.

Para regeneração e reciclo o menor custo anual total também foi obtido com o algoritmo do item 2.4.2.1 apesar da vazão ser maior. Neste caso no fluxograma com menor custo anual total foi excluída a regeneração do contaminante C.

Neste exemplo os resultados foram melhores com o primeiro algoritmo proposto.

AI3 Exemplo 3: Gunaratnam *et al.*, "Automated Design of Total Water Systems", Ind. Eng. Chem. Res., vol 44, pp 588-599, 2005.

Uma característica das metodologias de Gunaratnam et al. (2005) e de Kuo (1996) é não decompor o problema de síntese do sistema de tratamento de efluentes em tratamento final e tratamento dentro da planta (regeneração). A síntese de regeneradores e tratamento

final de efluentes é simultânea com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa.

Para demonstrar a aplicação das metodologias propostas para regeneração diferenciada e apresentadas Capítulo 2 nos itens 2.4.2.1 e 2.4.2.2, será resolvido o exemplo envolvendo três contaminantes e cinco operações extraído do trabalho de Gunaratnam et al. (2005). Os dados do problema estão apresentados na Tabela AI 3.1 a qual contêm dados referentes à vazão e concentração de entrada e saída máxima de cada contaminante.

Tabela AI3.1 – Dados do exemplo de Gunaratnam et al (2005)

Operação	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$(ppm)	$C_{fk,max}$(ppm)	Δm_k(kg/h)
1	45	Hidrocarbonetos (A)	0	15	0,675
Stripping a		H_2S (B)	0	400	18
vapor		Sal (C)	0	35	1,575
2	34	Hidrocarbonetos (A)	20	120	3,4
HDS-1		H_2S (B)	300	12500	414,8
		Sal (C)	45	180	4,59
3	56	Hidrocarbonetos (A)	120	220	5,6
Dessalgação		H_2S (B)	20	45	1,4
		Sal (C)	200	9500	520,8
4	8	Hidrocarbonetos (A)	0	20	0.16
Destilação à		H_2S (B)	0	60	0.48
vácuo		Sal (C)	0	20	0.16
5	8	Hidrocarbonetos (A)	50	150	0.8
HDS-2		H_2S (B)	400	8000	60.8
		Sal (C)	60	120	0.48

AI3.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

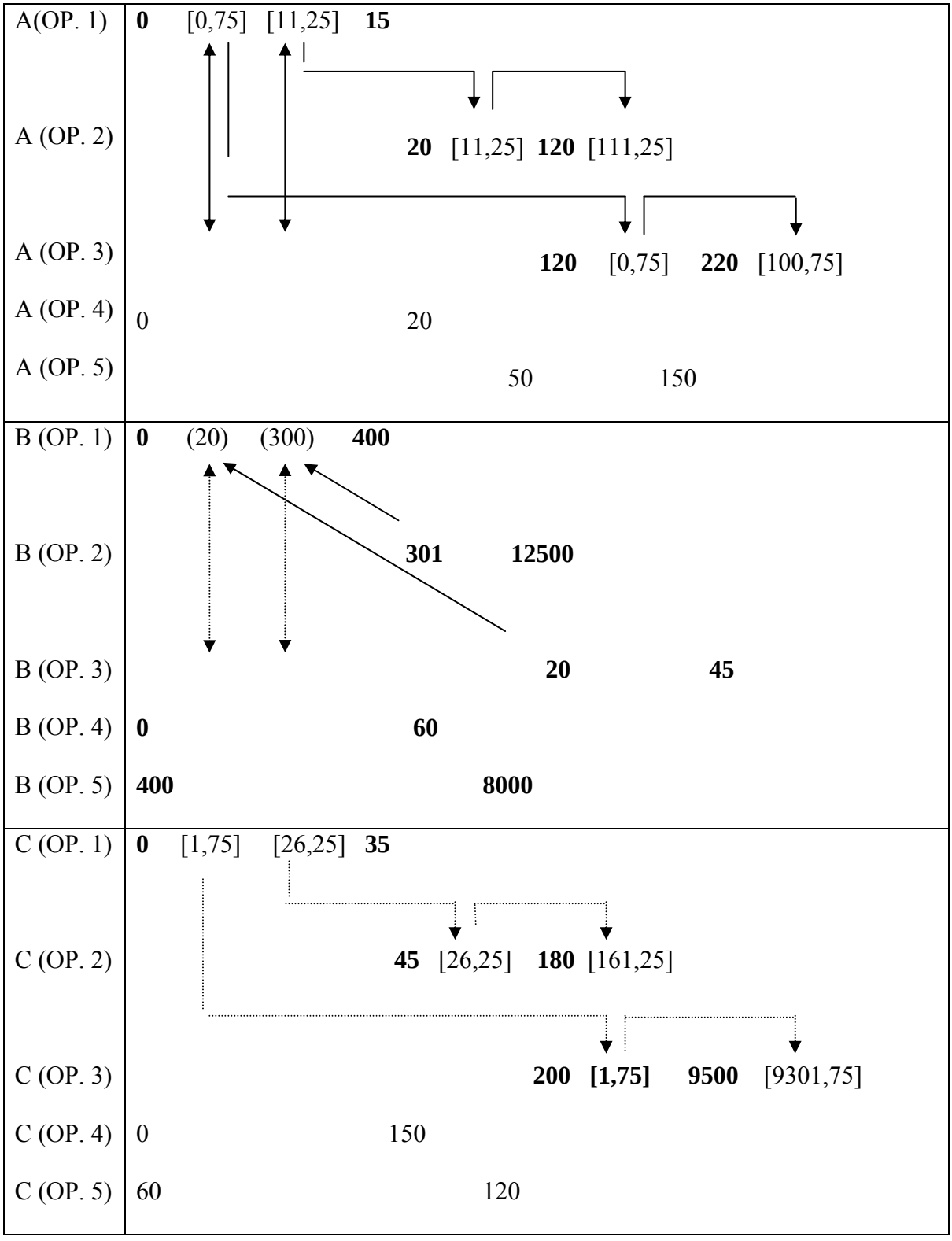
O método algorítmico proposto no capítulo 2, item 2.4.2.1, será aplicado para síntese do processo com mínimo custo anual total através regeneração e reúso e regeneração e reciclo.

Passo 1: O critério de menor concentração de entrada nas operações nas quais há possibilidade de reúso leva à possibilidade de adoção de dois contaminantes de referência: hidrocarbonetos (A) em função da operação 2 e H_2S (B) em função da operação 3. Quando isto ocorre, a opção final é efetuada com base na Eq. (2.9) em cada operação em relação ao contaminante passível de ser o referência. na entrada da operação onde haverá o reúso.

Desta forma, na operação 2 em relação ao contaminante A tem-se de (2.9) : ΔCR_A = 15 – 20 = -5 ppm de A; enquanto que na operação 3 para B tem-se: ΔCR_B = 400 – 20 = 380 ppm B. O contaminante de referência deve ser o que apresenta menor valor de ΔCRj, ou seja, o contaminante A.

Com o referência escolhido, são realizados os deslocamentos das concentrações do problema original. Nesse procedimento são mantidas as relações de transferência entre contaminantes em cada operação, bem como as quantidades transferidas de cada contaminante.

Tabela AI 3.1.1 – Deslocamentos de concentrações



A superposição de concentrações nas operações ocorre em função do contaminante B (saída da operação 1 viola entradas na 2 e 3), visto que em relação aos contaminantes A e C o reúso seria direto, fato que tornaria os deslocamentos desnecessários. Assim, na

operação 2 somente será possível reusar a corrente que atravessa a operação 1 quando ela estiver com nível de concentração de B igual a 300 ppm B, enquanto que o reúso na operação 3 necessita de 20 ppm B. Então:

- para 300 ppm B:

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_B}\Big|_{OP1} = \frac{15-0}{400-0} = 0{,}038 = \frac{C_A^{EQ}-0}{300-0} \Rightarrow C_A^{EQ} = 11{,}25 \quad \text{ppm} \quad A \quad ;$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_C}\Big|_{OP1} = \frac{400-0}{35-0} = 11{,}429 = \frac{300-0}{C_C^{EQ}-0} \Rightarrow C_C^{EQ} = 26{,}25 \quad \text{ppm} \quad C \quad ;$$

- para 20 ppm B:

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_B}\Big|_{OP1} = \frac{15-0}{400-0} = 0{,}038 = \frac{C_A^{EQ}-0}{20-0} \Rightarrow C_A^{EQ} = 0{,}75 \quad \text{ppm} \quad A \quad ;$$

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta C_C}\Big|_{OP1} = \frac{400-0}{35-0} = 11{,}429 = \frac{20-0}{C_C^{EQ}-0} \Rightarrow C_C^{EQ} = 1{,}75 \quad \text{ppm} \quad C \quad .$$

Acertadas (deslocadas) as concentrações de entrada, as concentrações de saída correspondentes são determinadas, mantidas as quantidades transferidas nas operações:

- operação 2:

$Cs_A = 11{,}25 + (120\text{-}20) = 111{,}25$ ppm A ;

$Cs_C = 26{,}25 + (180\text{-}45) = 161{,}25$ ppm C ;

- operação 3:

$Cs_A = 0{,}75 + (220\text{-}120) = 100{,}75$ ppm A ;

$Cs_C = 1{,}75 + (9500\text{-}200) = 9301{,}75$ ppm C .

Na Tabela AI 3.1.2 são apresentadas as concentrações máximas de entrada e saída após os deslocamentos indicados na Tabela AI 3.1.1.

Tabela AI 3.1.2 – Dados deslocados para o reúso

Operação	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$(ppm)	$C_{fk,max}$(ppm)	Δm_k(kg/h)
1	45	Hidrocarbonetos (A)	0	15	0,675
		H_2S (B)	0	400	18
		Sal (C)	0	35	1,575
2	34	Hidrocarbonetos (A)	11.25	111,25	3,4
		H_2S (B)	300	12500	414,8
		Sal (C)	26,25	161,25	4,59
3	56	Hidrocarbonetos (A)	0.75	100.75	5,6
		H_2S (B)	20	45	1,4
		Sal (C)	1,75	9301,75	520,8
4	8	Hidrocarbonetos (A)	0	20	0,16
		H_2S (B)	0	60	0,48
		Sal (C)	0	20	0,16
5	8	Hidrocarbonetos (A)	50	150	0,8
		H_2S (B)	400	8000	60,8
		Sal (C)	60	120	0,48

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração.

A Figura AI 3.1.1 mostra DFA para máximo reúso para o contaminante de referência A.

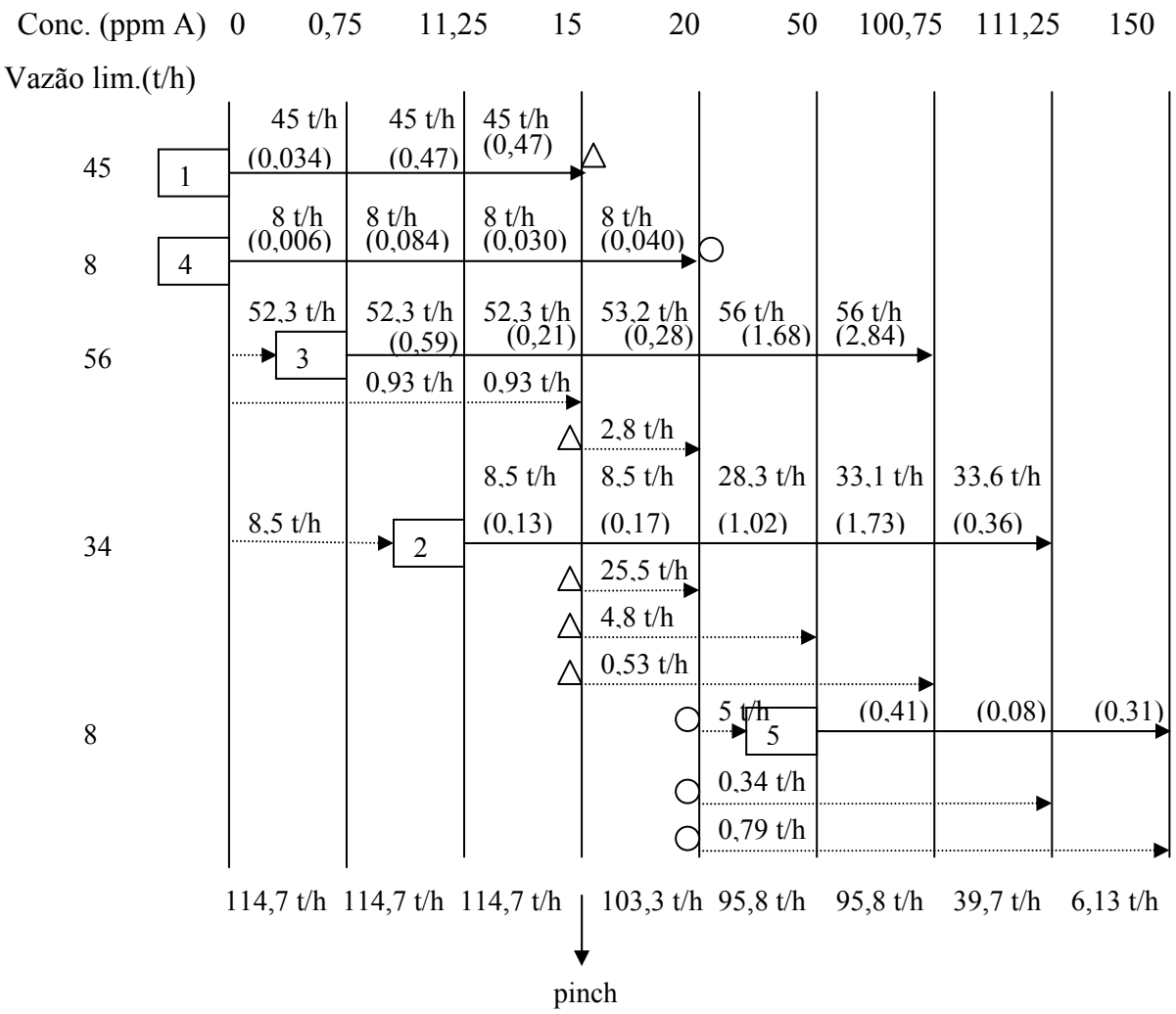


Figura AI.3.1.1 – Diagrama de fontes de água considerando máximo reúso para contaminante de referência A

Na Figura AI 3.1.1 a concentração *pinch* é de 15 ppm A. As correntes 1, 4, 3, 2 e 5 são selecionadas para regeneração porque terminam na concentração igual ou acima da *pinch,* seguindo para a regeneração descentralizada de efluentes dentro do processo. A corrente 4 termina na segunda concentração *pinch.*

Passo 3: As técnicas de tratamento indicadas no trabalho de Gunaratnam et al. (2005) são reapresentadas nas Tabelas AI 3.1.3 e AI 3.1.4.

Tabela AI 3.1.3 – Taxa de remoção das técnicas de tratamento viáveis (Gunaratnam et al., 2005)

Operação	Taxa de remoção		
	Hidrocarbonetos (A)	H_2S (B)	SS (C)
T1 (arraste com vapor)	0,00	0,999	0,00
T2 (tratamento biológico)	0,70	0,90	0,98
T3 (API)	0,95	0,00	0,50

A Tabela AI 3.1.4 apresenta os dados para avaliação econômica das técnicas de separação viáveis, conforme Gunaratnam et al. (2005).

Tabela AI 3.1.4 – Dados econômicos para estimativa de custo da regeneração e tratamento final de efluente, Gunaratnam et al. (2005)

Tempo de operação: 8600 h/a			Eficiência (%)		
Custo	Investimento ($)	Operacional ($)	H_2S (B)	Hc (A)	SS (C)
Stripping (T1)	16800 $Q^{0,7}$	1,0 Q	99,9	0	0
Tratamento biológico (T2)	12600 $Q^{0,7}$	0,0067 Q	90	70	98
API (T3)	4800 $Q^{0,7}$	---	0	95	50
Limite para descarte:			5 ppm	20 ppm	100 ppm
Custo utilidade água limpa ($/ton): 0,20					

Dados adicionais:

Operação anual: 8600 h/ano

Depreciação anual do custo de capital: 0,1

Para o cálculo do custo de tratamento final de efluentes utilizou-se os dados econômicos da Tabela AI 3.1.5.

Tabela AI 3.1.5 – Dados econômicos para cálculo do custo tratamento final de efluentes (Wang e Smith, 1994)

Custo	Investimento ($)	Operacional ($)
Tratamento final de linha	34200 $f^{0,7}$	1,0067 f

Onde f é a vazão de água diferente da água regenerada em t/h.

Os dados de custo das técnicas de tratamento são válidos para regeneração e para tratamento final de efluentes segundo Gunaratnam et al. (2005).

A Tabela AI 3.1.6 mostra o custo anual total na faixa de concentração de água regenerada de 0 ppm até 15 ppm (concentração *pinch*) para as técnicas de tratamento *stripping* (T1), tratamento biológico (T2) e separador água óleo - API (T3). As vazões de água limpa e água regenerada foram calculadas no software MINEA para regeneração e reciclo.

Tabela AI 3.1.6 – Custo anual total dos tratamentos

Creg (ppm)	Fw (t/h)	Freg (t/h)	Cw ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CT3 ($/a)	CTT1 ($/a)	CTT2 ($/a)	CTT3 ($/a)
0	53	61,7	91.160,00	560.716,01	26.127,16	8.598,86	651.876,01	117.287,16	99.758,86
2	88	30,8	151.360,00	283.457,41	15.656,61	5.288,17	434.817,41	167.016,61	156.648,17
4	98,5	22,1	169.420,00	204.646,86	12.271,08	4.189,79	374.066,86	181.691,08	173.609,79
6	102	21,2	175.440,00	196.268,36	11.893,76	4.066,33	371.708,36	187.333,76	179.506,33
8	103,8	23,5	178.450,00	217.086,85	12.824,33	4.370,41	395.536,85	191.274,33	182.820,41
10	104,8	29,7	180.256,00	273.460,09	15.241,38	5.154,31	453.716,09	195.497,38	185.410,31
12	107,6	35,4	185.115,00	324.614,04	17.330,09	5.825,44	509.729,04	202.445,09	190.940,44
14	112,7	30,3	193.807,88	279.063,91	15.474,58	5.229,52	472.871,79	209.282,46	199.037,40
15	114,7	0	197.284,00	0,00	0,00	0,00	197.284,00	197.284,00	197.284,00

Na Tabela AI 3.1.7 a técnica de separação água-óleo (API) apresenta o menor custo anual total. A eficiência de remoção deste tratamento para o contaminante de referência (A) é de 95%. Esta eficiência é então utilizada para calcular a concentração de saída da água regenerada. As Figuras AI 3.1.2a e AI 3.1.2b mostram DFA para regeneração e reuso e DFA para regeneração e reciclo para o contaminante de referência. Para o cálculo da concentração de saída do regenerador tomou-se a concentração *pinch* (15 ppm) como concentração de entrada no regenerador.

A concentração de saída do regenerador é igual a 0,75 ppm. A Figura AI 3.1.2a mostra DFA para regeneração e reúso das correntes de efluentes.

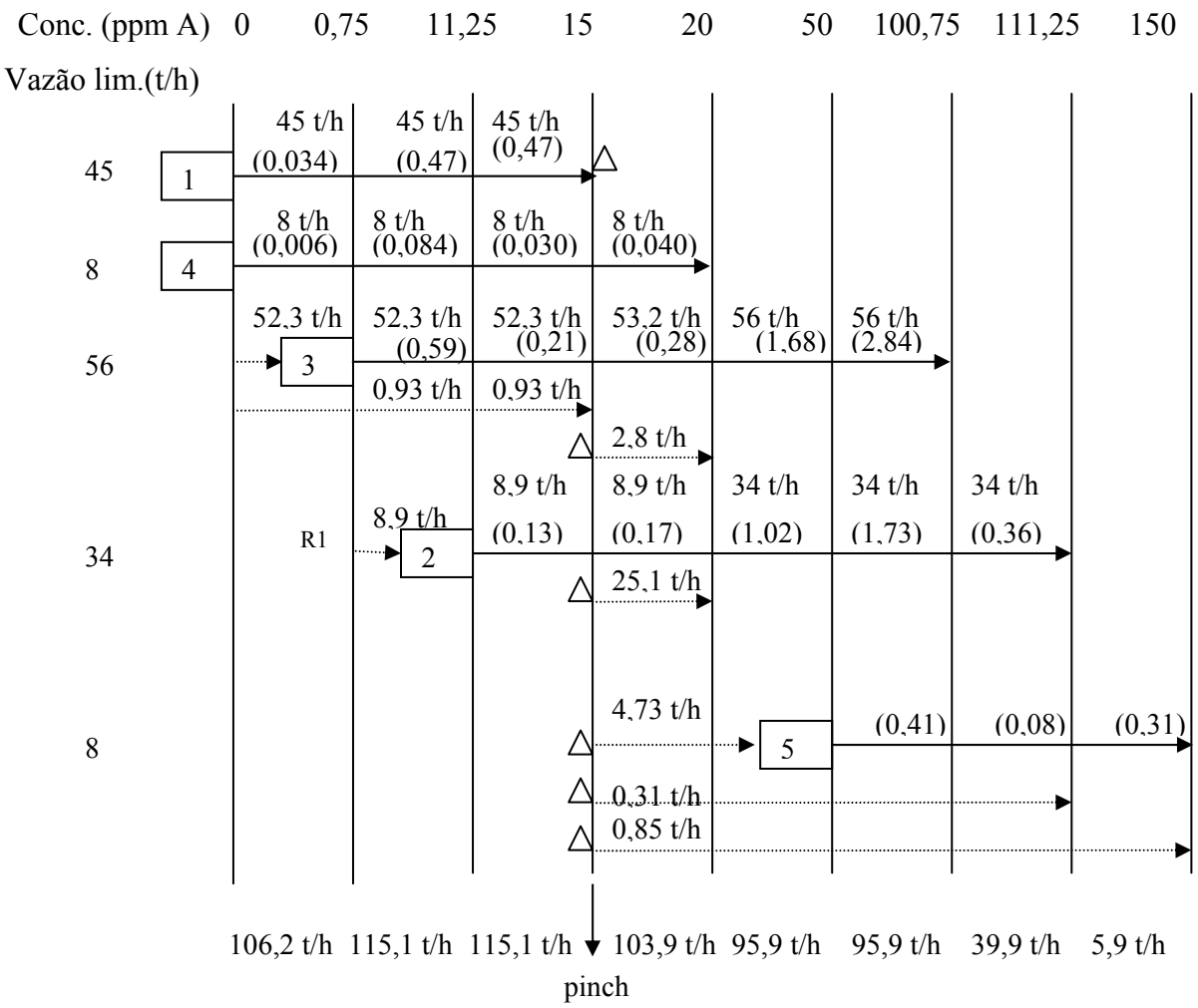


Figura AI 3.1.2a – DFA para regeneração e reúso

Na Figura AI 3.1.2a a meta de consumo da fonte externa de água é de 106,2 t/h e a vazão de água regenerada de 8,9 t/h. A concentração *pinch* manteve-se em 15 ppm.

A Figura AI 3.1.2b mostra o DFA para regeneração diferenciada e reciclo.

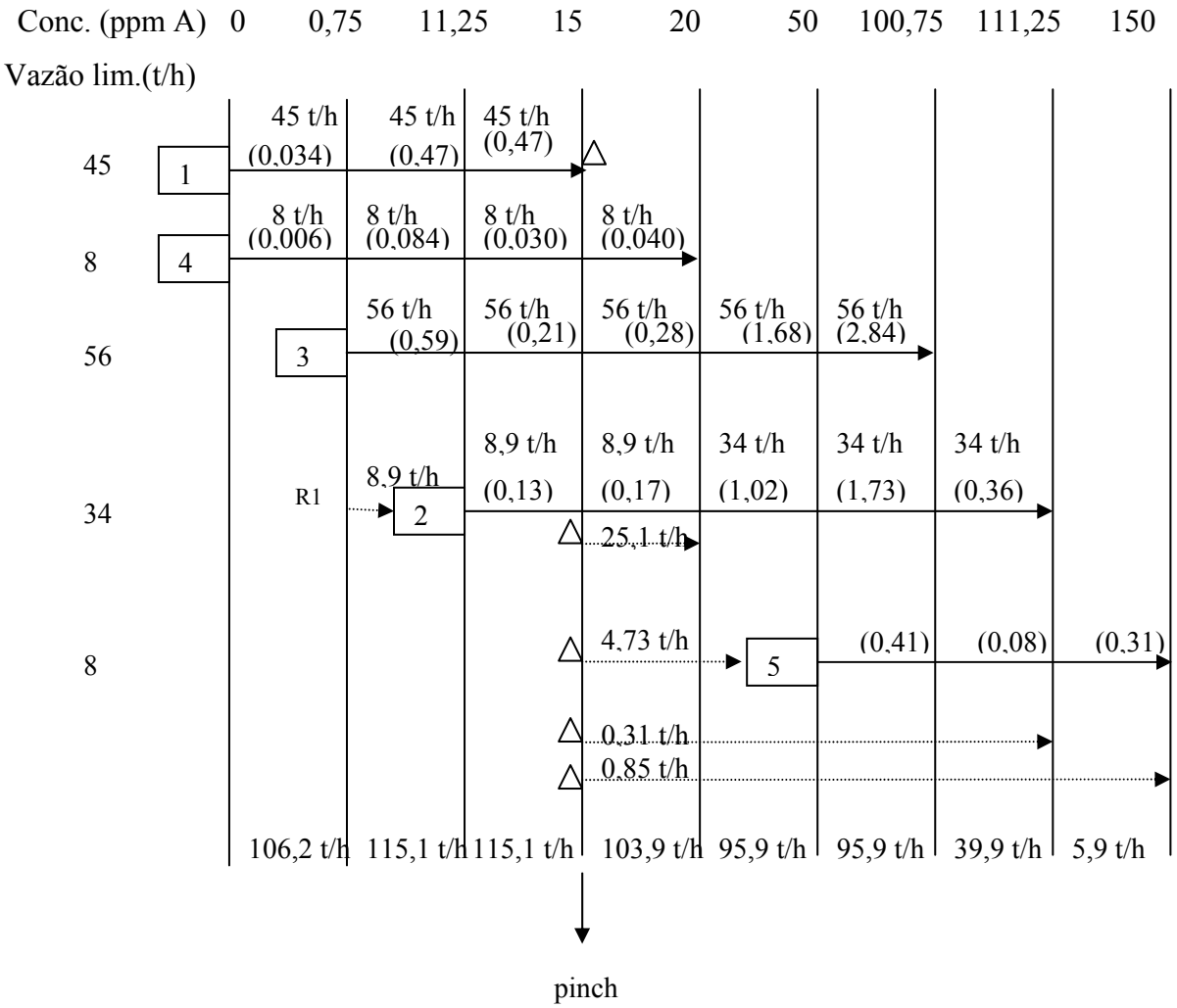


Figura AI 3.1.2b – DFA para regeneração e reciclo

Passo 4: Síntese dos fluxogramas com regeneração e reúso e com regeneração e reciclo para o contaminante de referência A. O balanço de massa dos contaminantes B e C são realizados com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência conforme mostra a Figura AI 3.1.3a.

O fluxograma para regeneração e reciclo é semelhante ao para regeneração e reuso porque a vazão de água para reuso proveniente da operação 1 é suficiente para suprir a demanda de água nas operações 3, 2, e 5. A operação 2 utiliza apenas 8,9 t/h de água regenerada. A Figura AI 3.1.3b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo.

Passo 5: As concentrações máximas de entrada do contaminantes B e C foram violadas nas operações 2 e 5 na Figura AI3.1.3a (regeneração e reúso). As concentrações dos contaminantes B e C devem ser ajustadas com a inclusão de novos regeneradores e através

do aumento da vazão de água. Na saída da operação 1 foram incluídos regeneradores para B e C com eficiência de 25% e, na operação 5 a vazão de reúso proveniente da operação 1 foi aumentada para 8 t/h ajustando a concentração máxima de saída do contaminante B na operação 5. A concentração de entrada do contaminante B foi violada na entrada da operação 2. Na Figura AI3.1.3b (regeneração e reciclo) a concentração do contaminante B foi violada na entrada da operação 2.

Nestes fluxogramas são calculadas as eficiências dos regeneradores para todos os contaminantes. Na Figura AI 3.1.4a, a eficiência do regenerador para o contaminante A na operação 1 é de 95%. A meta de eficiência para os contaminantes no fluxograma final é mostrada na Tabela AI 3.1.7. Para os contaminantes B e C na entrada da operação 2 a eficiência é de 25%.

Tabela AI 3.1.7 - Meta de eficiência dos regenerados para os contaminantes

Contaminante	Operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A	1	95	8,9
B	2	25	34
C	2	25	34

Passo 6: A Figura AI 3.1.4a mostra o fluxograma para regeneração e reuso com as concentrações dos contaminantes A e B ajustadas nas operações 2 e 5 e utilizando as técnicas de tratamento indicadas na Tabela AI 3.1.3. Na operação 5 a concentração de B foi ajustada com o aumento da vazão de 5,9 t/h para 8 t/h.

A Figura AI 3.1.4 b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo com o ajuste da concentração do contaminante B na entrada da operação 2 e utilizando as técnicas de tratamento indicadas na Tabela AI3.1.3.

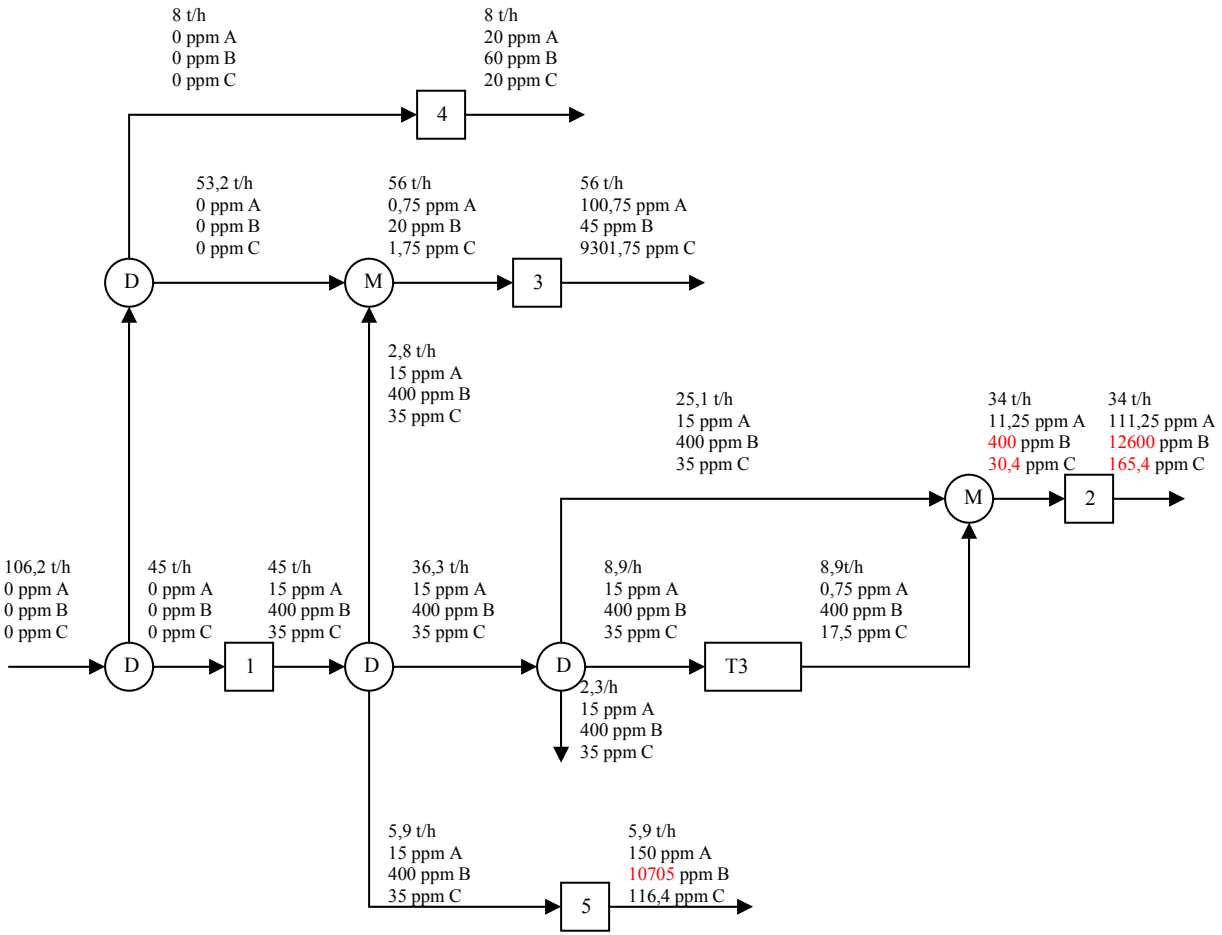


Figura AI 3.13a – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A

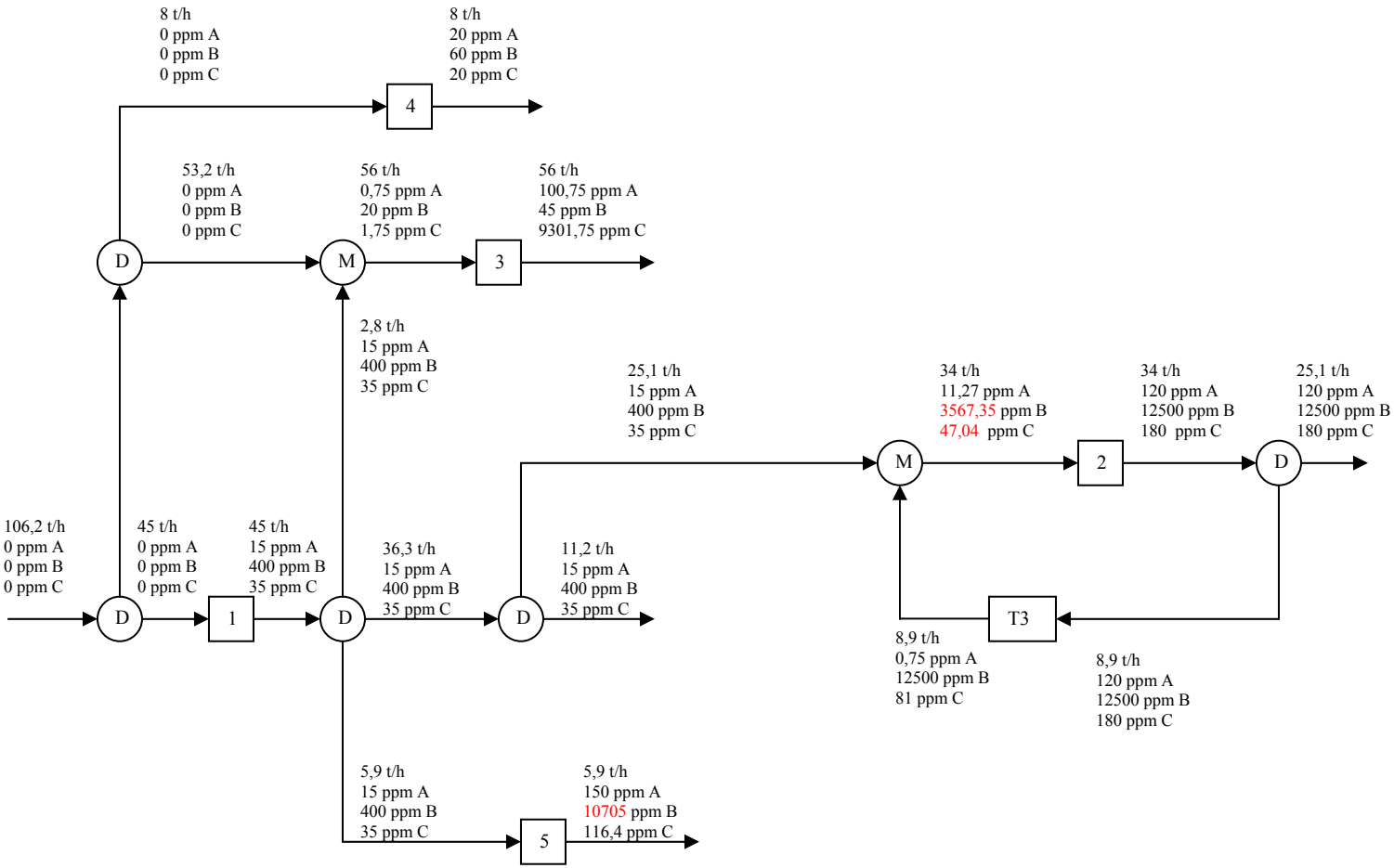


Figura AI 3.1.3b – Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência A

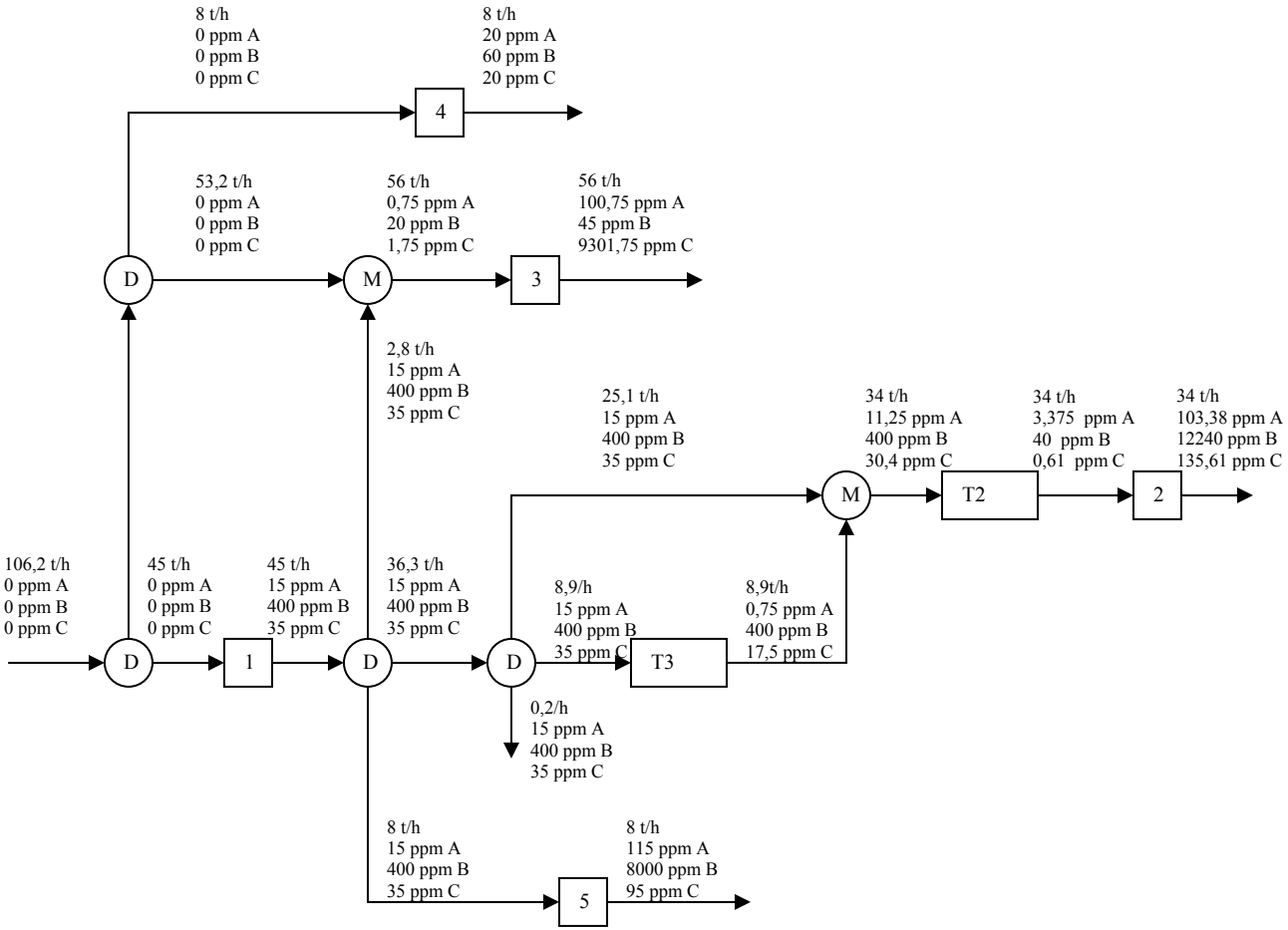


Figura AI3.1.4a – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A com ajuste de vazões

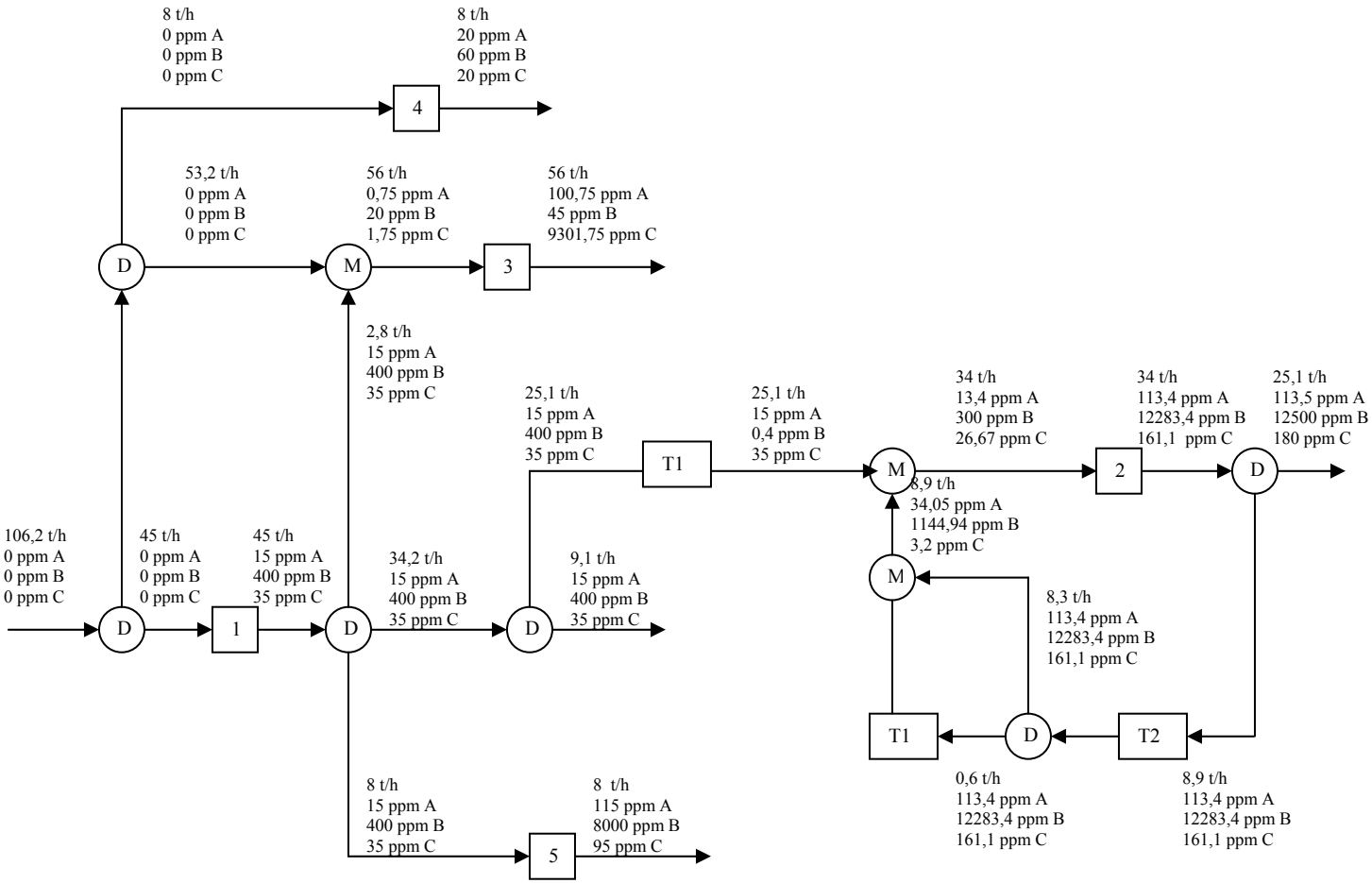


Figura AI 3.1.4b – Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência A com ajuste de vazões

A Tabela AI 3.1.8 mostra os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso e regeneração e reciclo referente aos fluxogramas das Figuras AI3.1.4a, AI3.1.4b.

Tabela AI 3.1.8 – Resultado da avaliação econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso (Figura AI3.1.4a)	Regeneração e reciclo (Figura AI3.1.4b)
Vazão (t/h)	151	115	106,2 / 42,9	106,2 / 34,6
Concentração fonte (ppm)	0	0	0 / >0	0 / >0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	259.720	197.800	182.664	182.664
Custo investimento total amortizado	1.146.330,82	94.735,90	106.692	111.724
Custo operacional total	1.567.020,62	1.193.426,30	1.104.062	1.140.972
Custo anual total	2.713.351,44	1.288.162,20	1.210.754	1.252.696
Custo Tratamento final linha	1.421.934	1.087.592	1.009.040	1.009.040
Tratamentos			T2 / T3	T1 / T1 / T2

A opção para regeneração e reuso apresentou menor custo anual total que a regeneração e reciclo porque utiliza as técnicas de tratamento de menor custo (T2) e (T3), enquanto para regeneração e reciclo as técnicas de tratamento utilizadas são T1 e T2, onde a vazão tratada em T1 é de 25,1t/h. Note que a vazão regenerada para reuso (42,9 t/h) é maior que para reciclo (27,4 t/h) e a vazão de água limpa é a mesma nos dois fluxogramas. Isto demonstra que para síntese do fluxograma com menor custo anual total deve-se analisar a técnica de tratamento selecionada para regeneração, buscando aquela de menor custo de investimento e custo operacional por m^3 de efluente tratado. Além disso, o

investimento em equipamentos de regeneração compensou a redução do custo operacional devido a redução na vazão de consumo de água limpa.

A regeneração e reuso reduziu o custo anual total em relação ao máximo reuso.

Uma característica das metodologias de Gunaratnam et al. (2005) e de Kuo (1996) é não decompor o problema de síntese do sistema de tratamento de efluentes em tratamento final e tratamento dentro da planta (regeneração). A síntese de regeneradores e tratamento final de efluentes é simultânea com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa.

Com objetivo de comparar o resultado e incluir a síntese do tratamento final de efluentes no DFA, poderia ser considerada uma segunda fonte de água externa proveniente da estação de tratamento final de efluentes com concentração de 20 ppm A. Este algoritmo será apresentado no Capítulo 4.

Para comparar com o fluxograma inicial, foi recalculado o custo anual total para as vazões sem reuso e para máximo reuso conforme mostrado na Tabela AI 3.1.8.

AI3.2 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

O método algorítmico proposto no capítulo 2 item 2.4.2.2 será aplicado para síntese do sistema de tratamento de efluentes no fluxograma com mínimo consumo de água através regeneração e reuso e regeneração e reciclo. A síntese do sistema de tratamento para regeneração é baseada na eficiência especificada no fluxograma obtido pelo DFA.

Os dados do problema encontram-se na Tabela 3.2.

Passo 1: Determinar o contaminante de referência. Este passo é igual ao do item 2.4.2.1.

A Tabela AI 3.2.1 apresenta os dados das operações com as concentrações obtidas no deslocamento.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração.

A Figura AI 3.2.1 mostra DFA para máximo reúso para o contaminante de referência A. Na Figura AI 3.2.1 a concentração *pinch* é de 15 ppm A. As correntes 1, 4, 3, 2 e 5 são selecionadas para regeneração porque terminam na concentração igual ou acima da *pinch,* seguindo para a regeneração de efluentes dentro a planta. A corrente 4 termina na segunda concentração *pinch.*

A menor concentração de entrada máxima das operações é de 0,75 ppm (C_o), a qual é adotada como concentração da água regenerada disponível para reúso.

Passo 3: A concentração de saída do regenerador é igual a menor concentração de entrada nas operações (Co), 0,75 ppm. A Figura AI 3.2.1a mostra DFA para regeneração descentralizada e reúso das correntes de efluentes.

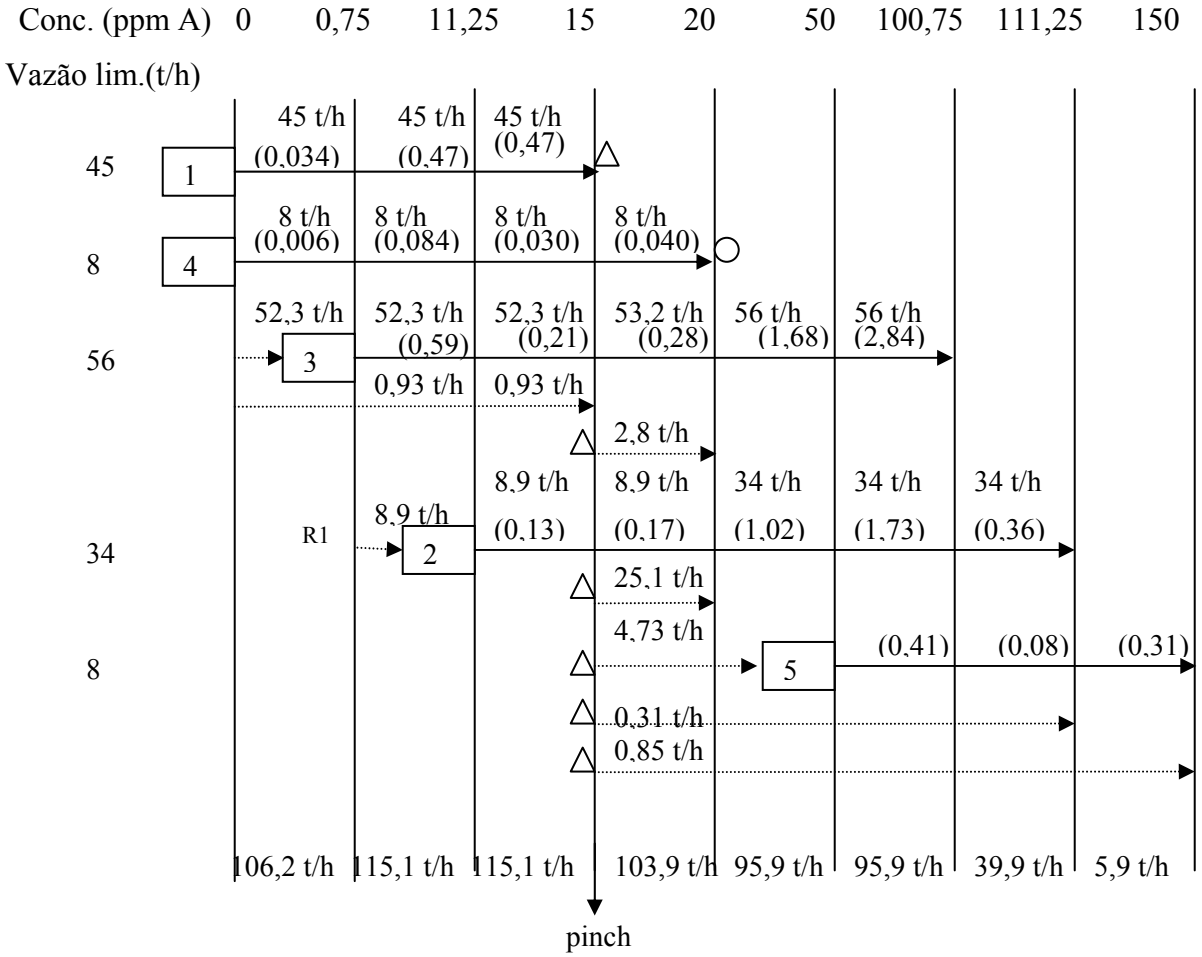


Figura AI 3.2.1a – DFA para regeneração e reúso

Na Figura AI 3.2.1a a meta de consumo de fonte externa de água é de 106,2 t/h e a vazão de água regenerada de 8,9 t/h. A concentração *pinch* manteve-se em 15 ppm.

A Figura AI 3.2.1b mostra o DFA para regeneração diferenciada e reciclo.

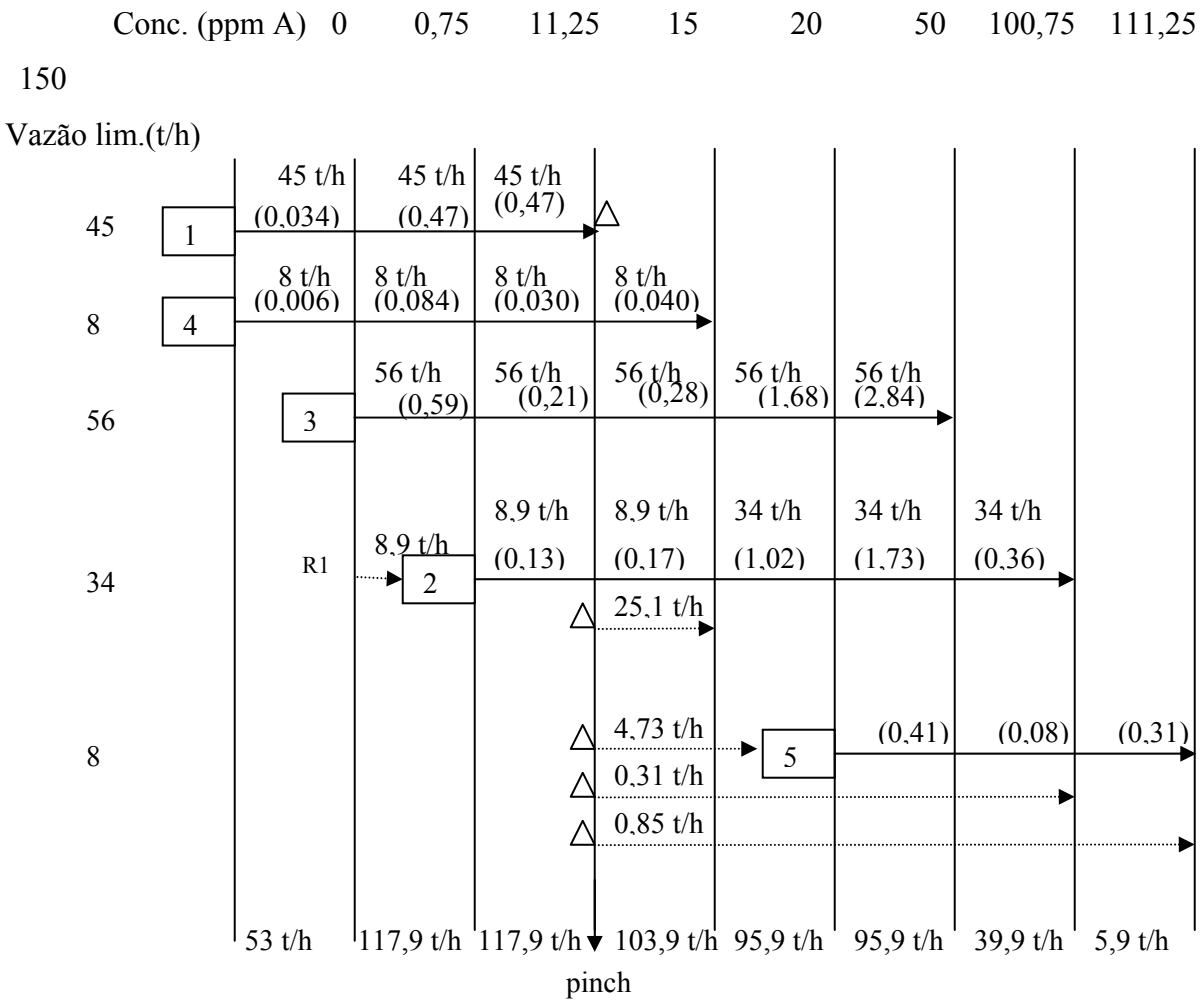


Figura AI 3.2.1b – DFA para regeneração diferenciada e reciclo

Passo 4: Síntese do fluxograma com regeneração e reúso e regeneração e reciclo para o contaminante de referência A. O balanço de massa dos contaminantes B e C são realizados com base nos fluxogramas gerados para regeneração e reuso e regeneração e reciclo para o contaminante de referência conforme mostram as Figuras AI 3.2.3a e Figura 3.2.3b.

Passo 5: As concentrações máximas de entrada dos contaminantes B e C foram violadas nas operações 2 e 5. As concentrações dos contaminantes B e C devem ser ajustadas com a inclusão de novos regeneradores e através do aumento da vazão de água. Na saída da operação 1 foram incluídos regeneradores para B e C com eficiência de 25% e, na operação 5 a vazão de reúso proveniente da operação 1 foi aumentada para 8 t/h ajustando a concentração máxima de saída do contaminante B na operação 5.

A concentração máxima de saída do contaminante B foi violada na operação 5. é necessário aumentar a vazão de reuso da operação 1 para operação 5 em mais 2,1 t/h.

Passo 6: A Figura AI 3.2.3a mostra o fluxograma para regeneração e reúso com as concentrações dos contaminantes A e B ajustadas nas operações 2 e 5. A Figura AI3.2.3b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo com a concentração de saída do contaminante B ajustada na operação 5 e com inclusão da regeneração dos contaminantes A, B e C nas operações 2 e 3.

No fluxograma da Figura AI3.2.3a são calculadas as eficiências dos regeneradores para os contaminantes A, B e C. A meta de eficiência para regeneração dos contaminantes no fluxograma da Figura AI 3.2.3a para reúso é mostrada na Tabela AI 3.2.1a. A eficiência do regenerador para o contaminante A na operação 1 é de 95%. Para os contaminantes B e C na entrada da operação 2 a eficiência é de 25%. Na Tabela AI3.2.1b é mostrada a meta de eficiência para regeneração dos contaminantes no fluxograma da Figura AI3.2.3b para reciclo.

Tabela AI 3.2.1a - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes A, B e C para a Figura AI6.4a para regeneração e reuso

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A (Hc)	1	95	8,9
B (H_2S)	1	25	34
C (SS)	1	25	34

Tabela AI 3.2.1b - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes A, B e C para a Figura AI6.4b para regeneração e reuso

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A (Hc)	2	72	34
B (H_2S)	2	99,9	34
C (SS)	2	41	34
B (H_2S)	3	99,9	56

Passo 7: Os processos de regeneração viáveis para os contaminantes A, B e C são mostrados na Tabela AI 3.2.2.

Tabela AI 3.2.2 – Processos de regeneração viáveis para os contaminantes

Contaminante	Tratamento	Eficiência Teórica (%)	Meta Eficiência (%)
A (Hidrocarboneto)	Tratamento biológico	90	95
	Adsorção em carvão	90	
	Oxidação química	80	
	Extração solvente	60	
B (H_2S)	*Stripping* (arraste com vapor)	90	25
C (SS)	Filtro Biológico	> 90	25
	Coagulação – floculação – sedimentação	> 75	
	Filtração após lodos	≥ 50	
	Adsorção carvão ativado	≥ 50	

Gunaratnam et al. (2005) considerou três técnicas de tratamento para a regeneração e tratamento final de efluentes simultânea, conforme mostra a Tabela AI3.2.3.

Tabela AI3.2.3 – Técnicas de tratamento viáveis, Gunaratnamm et al. (2005)

Tratamentos	%RR	%RR	%RR	IC ($/a)	OC ($/a)
Stripping	0	99,9	0	$16800f^{0,7}$	f
Tratamento biológico	70	90	98	$12600f^{0,7}$	0,0067
API	95	0	50	$4800f^{0,7}$	0

Dados adicionais:

Preço água limpa = 0,2$/t

Fator de anualização custo = 0,1

Horas operacionais = 8600 h/a

Limites ambientais: 20 ppm Hc, 5 ppm H_2S, 100 ppm SS

Passo 8: Note que as eficiências teóricas das técnicas de tratamento para os contaminantes B e C estão acima da meta especificada na síntese do fluxograma com regeneração e reúso. Para o contaminante A estes valores de eficiência estão abaixo da meta sendo necessário o uso de tratamentos em série para atender as concentrações para o reúso após regeneração conforme fluxograma da Figura AI 3.2.3a. Dentre as técnicas de tratamento viáveis da Tabela AI 3.2.2, aquelas com eficiência próxima a meta estimada estão tratamento biológico e adsorção com carvão para o contaminante A (hidrocarbonetos).

Utilizando as técnicas de tratamento da Tabela AI 3.2.3, pode ser realizada a síntese do sistema de regeneração para reúso e para reciclo conforme mostram as Figuras AI3.2.4a e AI3.2.4b respectivamente.

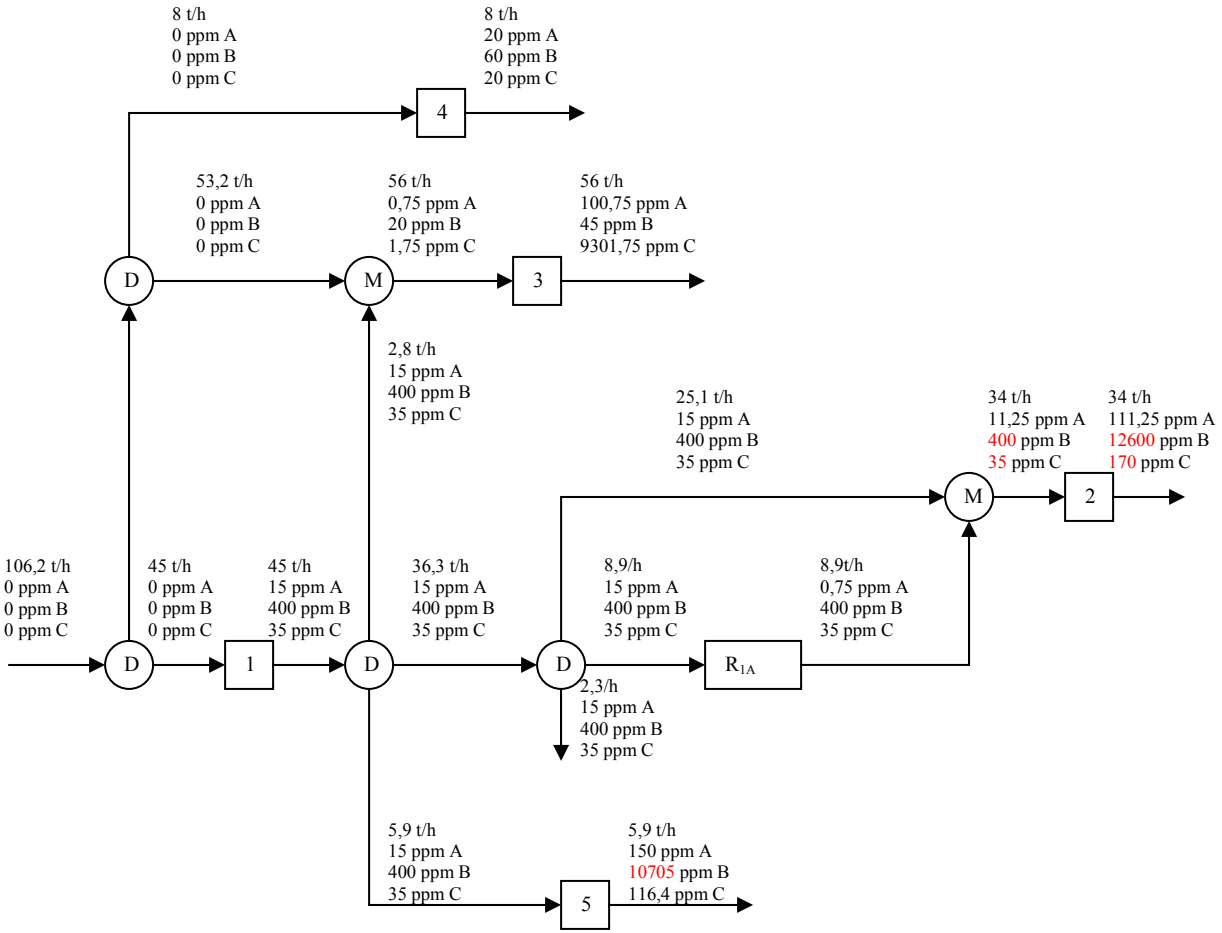


Figura AI 3.2.2a – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A

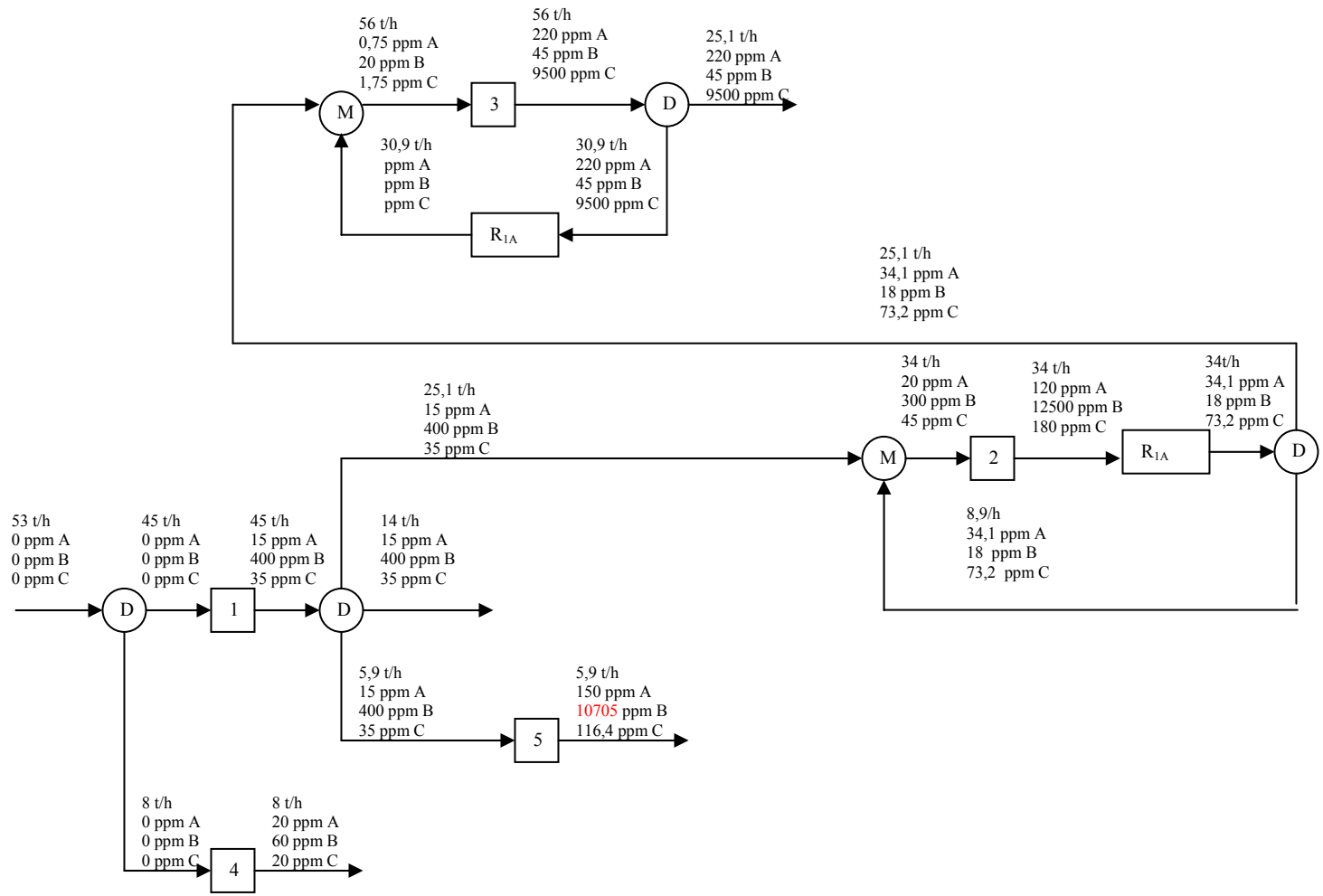


Figura AI 3.2.2b– Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência A

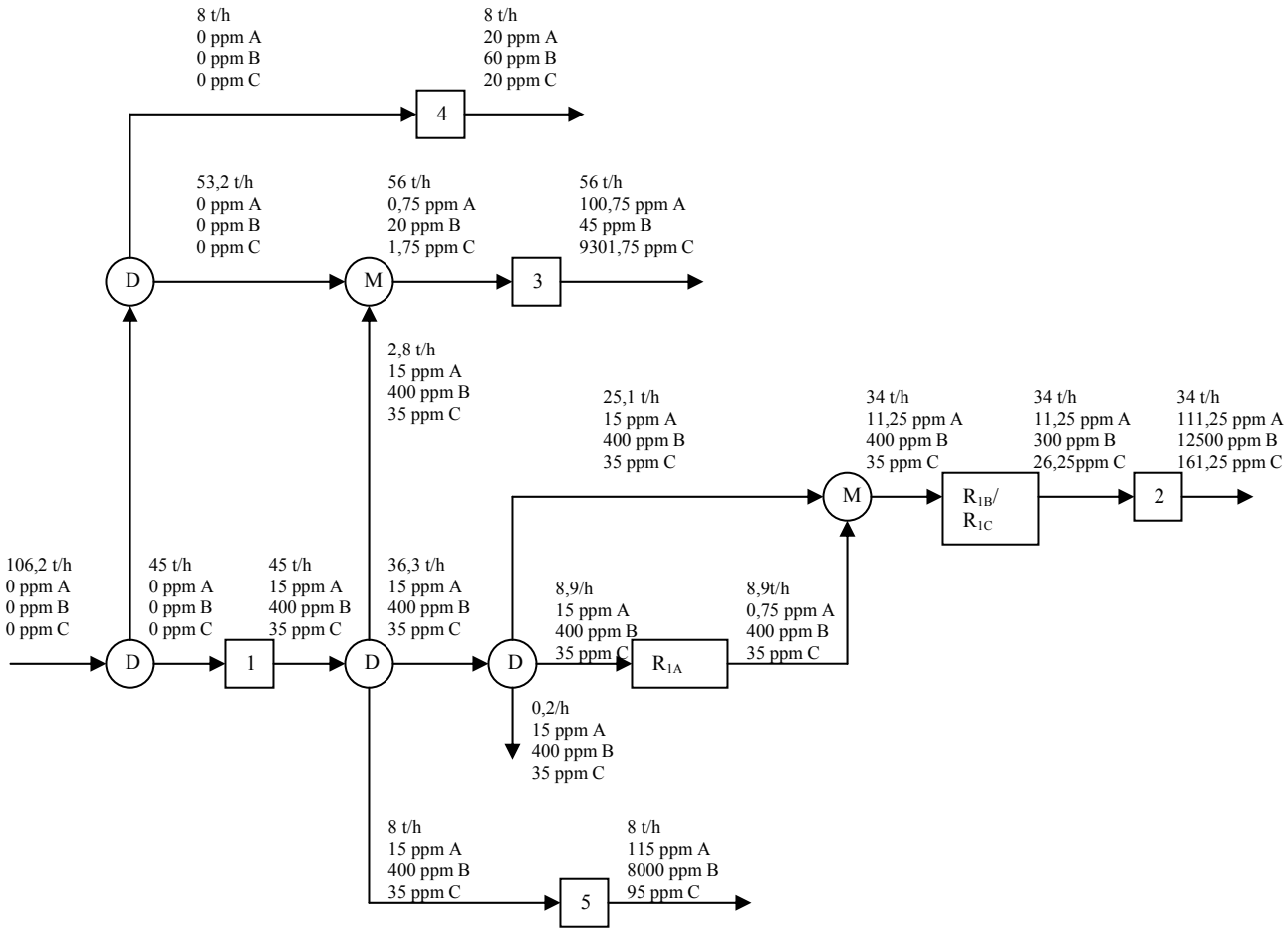


Figura AI 3.2.3a – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A com ajuste das concentrações

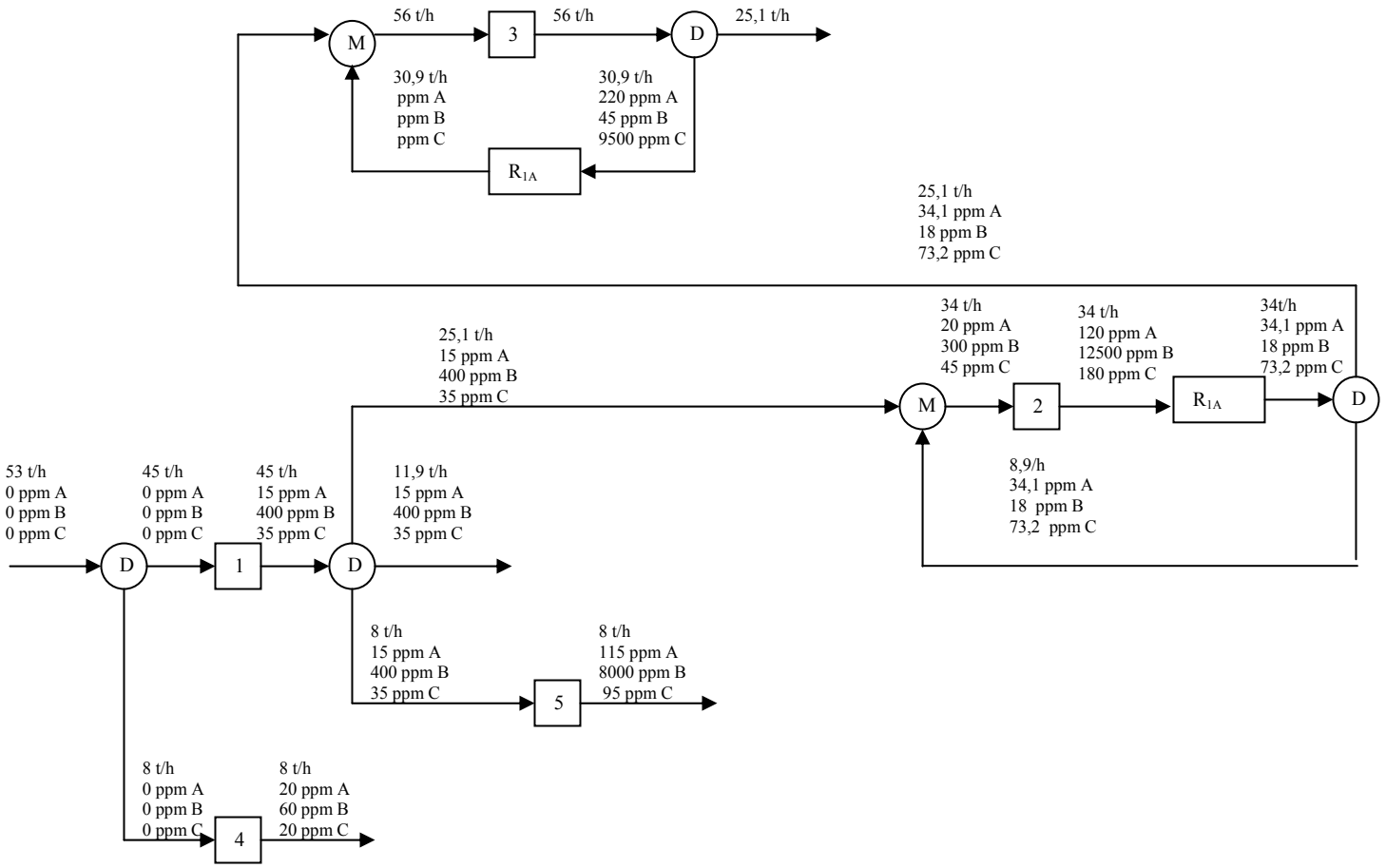


Figura AI 3.2.3b– Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência A com ajuste das concentrações

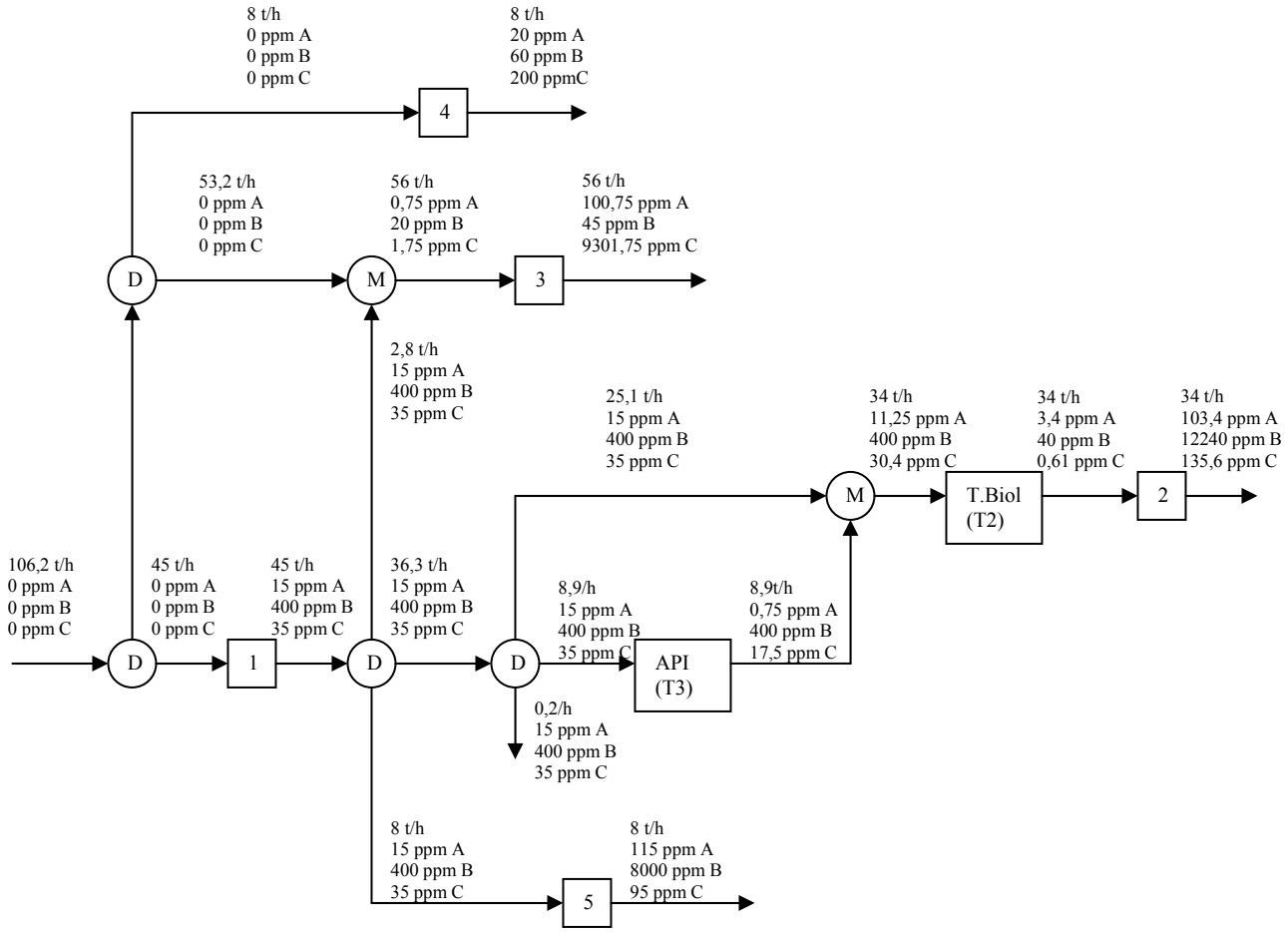


Figura AI 3.2.4a – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A com técnicas de tratamento

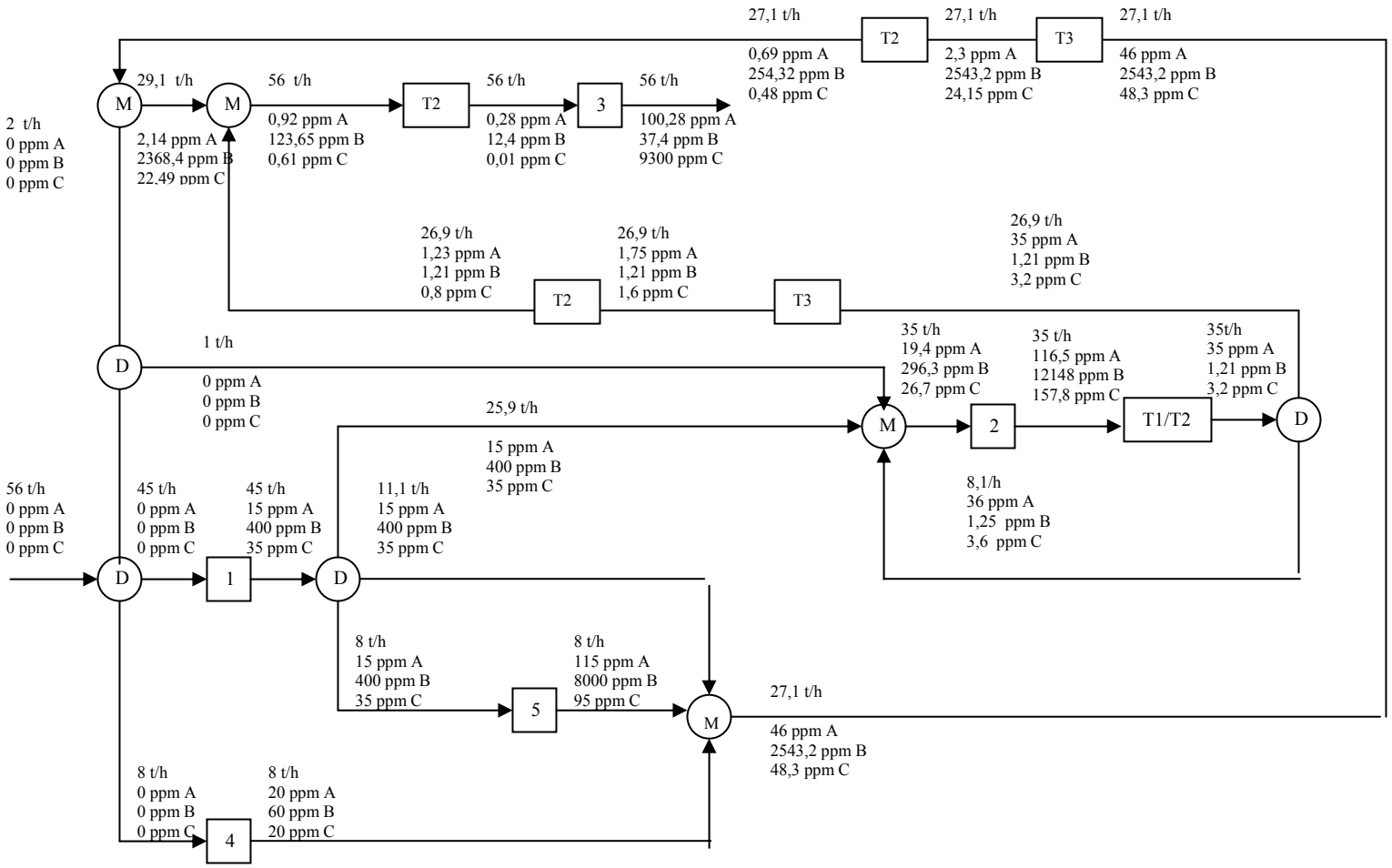


Figura AI 3.2.4b – Fluxograma para regeneração distribuída e reciclo para contaminante de referência A com técnicas de tratamento

A Tabela AI 3.2.4 apresenta o resultado da avaliação econômica para os fluxogramas com regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Tabela AI3.2.4 – Resultados da Avaliação econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso AI 3.2.4a	Regeneração e reciclo AI 3.2.4b
Vazão (t/h)	151	115	106,2 / 42,9	56 / 178
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	259.720	197.284	182.664	96.320
Custo investimento total amortizado	1.146.331	94.736	106.692	126.369
Custo operacional total	1.567.021	1.193.426	1.104.062	890.502
Custo anual total	2.713.351	1.288.162	1.210.754	1.016.871
Custo tratamento final de linha	1.421.934	1.087.592	1.009.040	542.074
Tratamentos			T2 / T3	T1/T2 / T2 T2/T3 / T2/ T3

A regeneração e reúso apresentou maior custo anual total que a regeneração e reciclo. Neste exemplo o reciclo de 54 t/h de água regenerada contribuiu para reduzir o consumo de água limpa de 106,2 t/h para 56 t/h. Embora a vazão de água tratada para reciclo (178 t/h) seja maior que aquela para reuso (42,9 t/h), a redução obtida do custo operacional com água limpa e do custo total com tratamento final de efluentes compensou o aumento do custo com investimento em equipamentos para regeneração.

Comparando os dois algoritmos propostos para síntese, os resultados obtidos para regeneração e reuso foram iguais. Para regeneração e reciclo, o algoritmo com base na eficiência (algoritmo 2.4.2.2) apresentou melhor resultado para o custo anual total do que o algoritmo 2.4.2.1 que toma como base o tratamento para menor custo anual total para o contaminante de referência.

O resultado comparando os dois algoritmos propostos para síntese de fluxogramas com regeneração diferenciada para o exemplo de Gunaratnam et al. (2005) é mostrado na Tabela AI 3.2.5.

Tabela AI3.2.5 – Comparação do resultado obtido pelos algoritmos propostos nos itens 2.4.2.1 e 2.4.2.2.

Resultados (Gunaratnamm et al. (2005)	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.2	Algoritmo 2.4.2.2
	Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reúso	Regeneração e reciclo
Custo Anual Total ($/a)	1.210.754	1.252.696	1.210.754	1.016.871
Vazão 0 ppm (t/h)	106,2	106,2	106,2	56
Vazão tratada (t/h)	42,9	27,4	42,9	178
Técnicas tratamento	T2 e T3	T1 e T2	T2 e T3	T2/T1, T2/T3, T2/T3 e T2

Para regeneração e reúso os resultados encontrados para o custo com os dois algoritmos foram iguais, inclusive porque as técnicas de tratamento selecionadas são iguais.

Para regeneração e reciclo o custo anual total com algoritmo 2.4.2.2 (CEM) foi menor apesar da vazão de água regenerada ser maior (178 t/h). O fluxograma gerado partiu do mesmo resultado para o DFA, demonstrando a possibilidade de gerar fluxogramas alternativos a partir do mesmo DFA.

O algoritmo 2.4.2.2 forneceu resultados melhores neste exemplo.

AI4 Exemplo 4: Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", Computers and Chem. Eng., vol 30, pp 650-673, 2006.

Karuppiah e Grossmann (2006) buscam a síntese simultânea do sistema de tratamento final de efluentes e tratamento dentro da planta (regeneração) com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta, será resolvido o exemplo 2 do trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006), envolvendo dois contaminantes, três operações e três técnicas de tratamento. Os dados do problema estão apresentados na Tabela AI 4.1, a qual contêm dados referentes à vazão e concentração de entrada e saída máxima em cada operação.

Tabela AI 4.1 – Dados do exemplo de Karuppiah e Grossmann (2006)

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,máx.}$ (ppm)	$C_{fk,máx.}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	40	A	0	25	1000
		B	0	37,5	1500
2	50	A	50	70	1000
		B	50	70	1000
3	60	A	50	66,67	1000
		B	50	66,67	1000

AI4.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

O método algorítmico proposto no capítulo 2, item 2.4.2.1, será aplicado para síntese do processo com mínimo custo anual total através regeneração e reúso e regeneração e reciclo.

A concentração de água regenerada é determinada através de seleção da técnica de tratamento para o contaminante de referência que apresente o mínimo custo anual total. O algoritmo segue sete passos para síntese do fluxograma da rede de operações que utilizam água.

Passo 1: Escolher contaminante de referência. O contaminante A é o referência porque tem o maior valor de $\Delta CR_{j,}$ conforme Eq. (2.9). Não é necessário ajustar concentrações máximas de entrada e saída.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração. A resolução DFA para máximo reúso é mostrada na Figura AI 4.1.1.

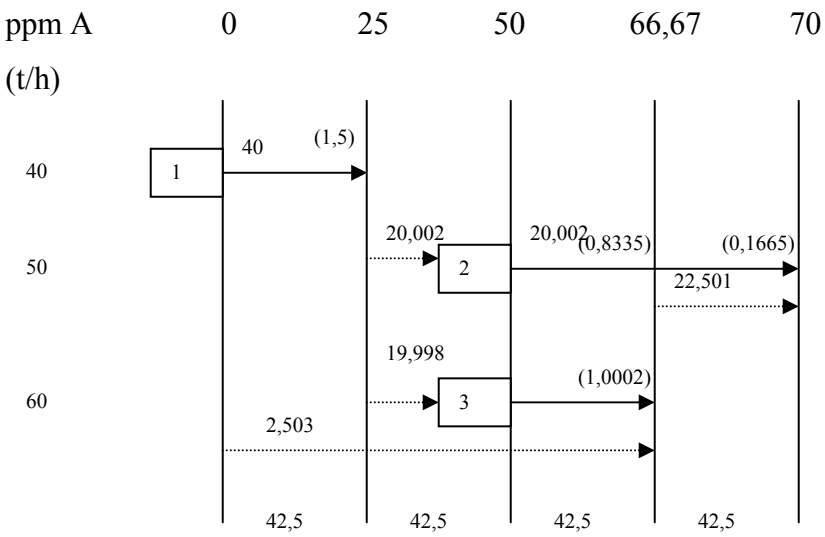


Figura AI 4.1.1 – DFA máximo reúso

O DFA da Figura AI 4.1.1 não apresenta concentração *pinch*. A corrente da operação 1 pode ser reutilizada nas operações 2 e 3 sem regeneração. A operação 3 também pode ser reutilizada na operação 2. Então apenas a corrente da operação 2 estará disponível para regeneração.

Passo 3: Os dados econômicos e eficiências das técnicas de tratamento indicadas no trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006) são reapresentadas nas Tabelas AI 4.1.1.

Tabela AI 4.1.1 – Técnicas de tratamento para os contaminantes A e B

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0,80	0,9	24000	0,033	0,7
T3	0	0,95	12600	0,0067	0,7

Dados adicionais:

Custo utilidade água limpa ($/ton): 1,0

Operação anual: 8000 h/ano

Depreciação anual do custo de capital: 0,1

Limite para descarte dos contaminantes A e B: 10 ppm

Os dados de custo das técnicas de tratamento são válidos para regeneração e para tratamento final de efluentes e foram extraídas do trabalho de Karrupiah e Grossmann (2006).

A Tabela AI 4.1.2 mostra o custo anual total na faixa de concentração de 0 ppm até 70 ppm para as técnicas T1, T2 e T3. As vazões de água limpa e água regenerada foram calculadas no software MINEA para regeneração e reciclo.

Tabela AI 4.1.2 – Custo anual total dos tratamentos

Creg (ppm)	Fw (t/h)	Freg (t/h)	Cw ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CT3 ($/a)	CTT1 ($/a)	CTT2 ($/a)	CTT3 ($/a)
0	40	2,53	320000	23492,88	5270,23	2551,48	343492,9	325270,2	322551,5
10	40	3,37	320000	30865,88	6503,00	3127,88	350865,9	326503	323127,9
20	40	4,04	320000	36784,54	7444,47	3564,95	356784,5	327444,5	323564,9
30	40	5,05	320000	45619,31	8789,36	4185,16	365619,3	328789,4	324185,2
40	40	6,73	320000	60256,11	10897,94	5149,03	380256,1	330897,9	325149
50	40	10,12	320000	89450,55	14801,03	6910,34	409450,5	334801	326910,3
60	40	25,22	320000	217882,85	29646,07	5	537882,9	349646,1	333420,1
70	42,9	0,00	343088	0	0	0	343088	343088	343088

Na Tabela AI 4.1.2 a técnica T3 apresenta o menor custo anual total, porém esta técnica de tratamento não remove o contaminante de referência (A). A segunda técnica de tratamento com menor custo é T2 que remove simultânemente os contaminantes A e B. Esta técnica é então selecionada e sua eficiência é utilizada para calcular a concentração do contaminante A na saída do regenerador. Esta nova concentração de água regenerada é utilizada para construir o DFA para regeneração e reúso para o contaminante de referência, conforme mostra a Figura AI 4.1.2a. Para o cálculo da concentração de saída do regenerador tomou-se a concentração de 70 ppm como concentração de entrada no regenerador.

A concentração de saída do regenerador é igual a 14 ppm. A Figura AI 4.1.2a mostra DFA para regeneração diferenciada e reúso das correntes de efluentes.

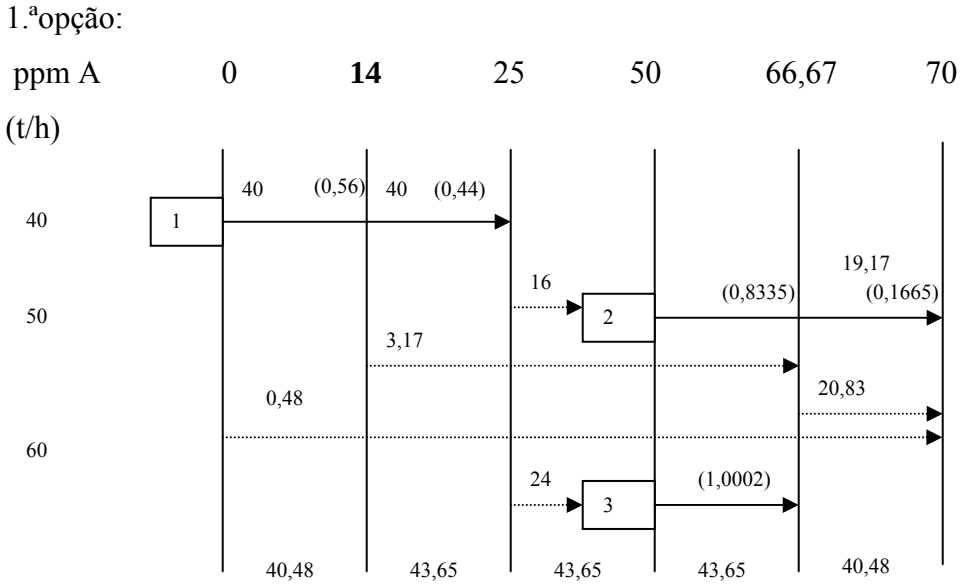


Figura AI 4.1.2a – DFA regeneração e reúso

Na Figura AI 4.1.2a, água da operação 1 é reusada na operação 3, seguida da operação 2. O motivo é que a concentração de saída da operação 3 é menor que o da 2, possibilitando o reuso de água da operação 3 na 2. Água regenerada (3,17 t/h) proveniente da operação 3 é reusada na operação 2 e, no último intervalo, 20,83 t/h de água da operação 3 são reusados na operação 2 com mais 0,48 t/h de água limpa.

A Figura AI 4.1.2b mostra o DFA com reuso de água da operação 1 na operação 2, seguido da operação 3. São necessários 2,5 t/h de água limpa na operação 3. A vazão de água regenerada proveniente da operação 3 e que é destinada para operação 2 é de 1,8 t/h.

A Figura AI 4.1.2c mostra o DFA com reuso de água da operação 1 na operação 3, seguida da operação 2. A vazão de 22,5 t/h proveniente da operação 3 é destinada para operação 2, sendo completada com 0,36 t/h de água limpa.

2.ª opção

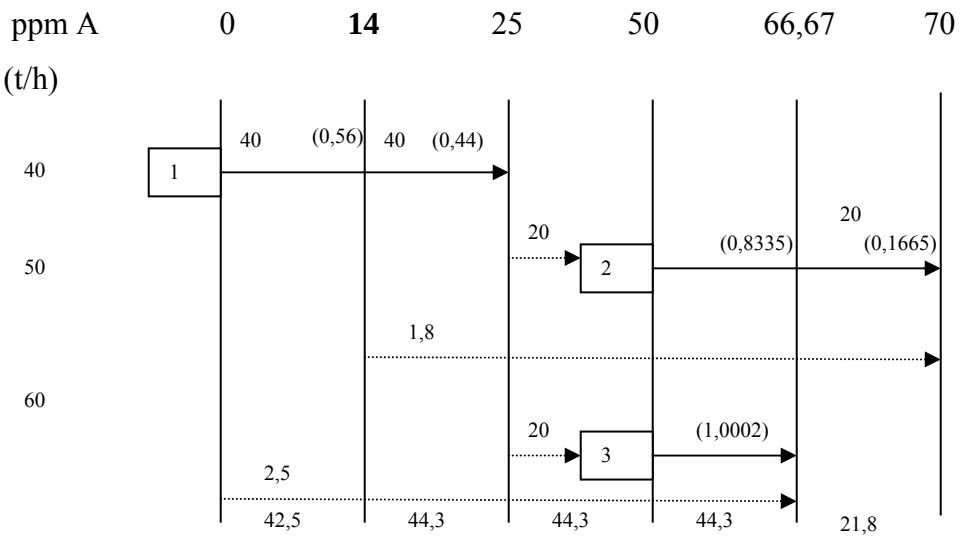


Figura AI 4.1.2b – DFA regeneração e reúso

3.ª opção

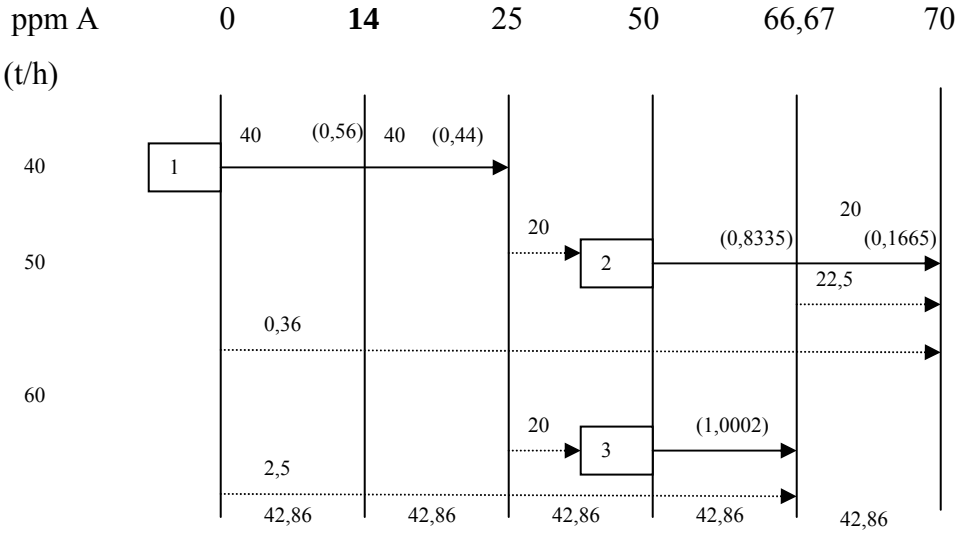


Figura AI 4.1.2c – DFA regeneração e reúso

As Figuras AI 4.1.2d e AI 4.1.2e mostram DFA para regeneração diferenciada e reciclo das correntes de efluentes.

1.ªopção:

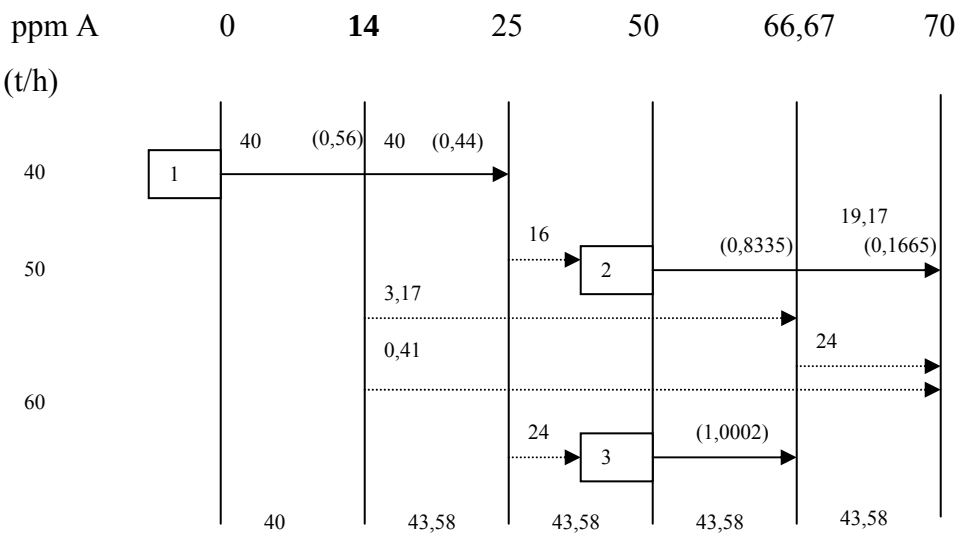


Figura AI 4.1.2d – DFA regeneração e reciclo

2.ªopção:

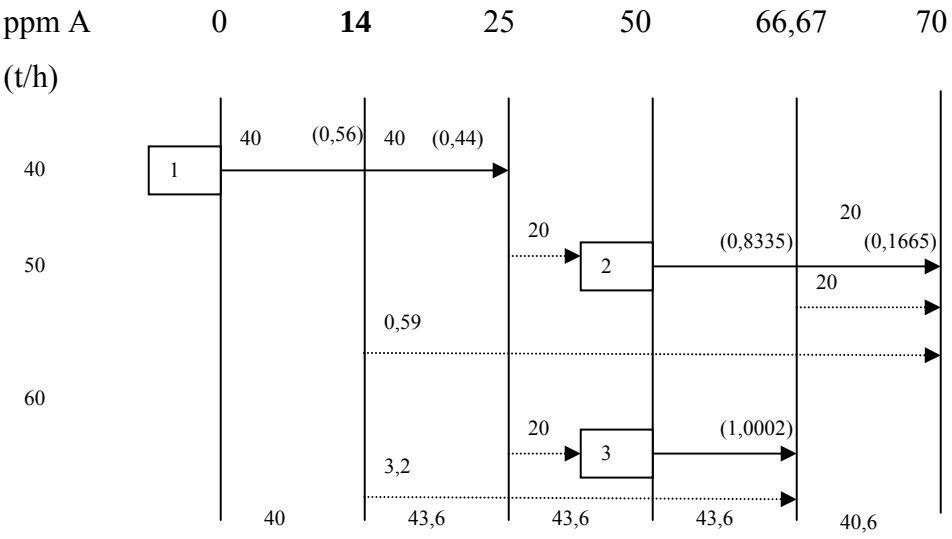


Figura AI 4.1.2e – DFA regeneração e reciclo

Passo 4: Síntese do fluxograma com regeneração diferenciada e reúso e com regeneração diferenciada e reciclo para o contaminante de referência A. O balanço de massa dos contaminantes B e C são realizados com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência (A) conforme mostram as Figuras AI4.1.3a, AI4.1.3b e AI4.1.3c para

regeneração e reuso. As Figuras AI4.1.3d e AI4.1.3e mostram os fluxogramas para regeneração diferenciada e reciclo.

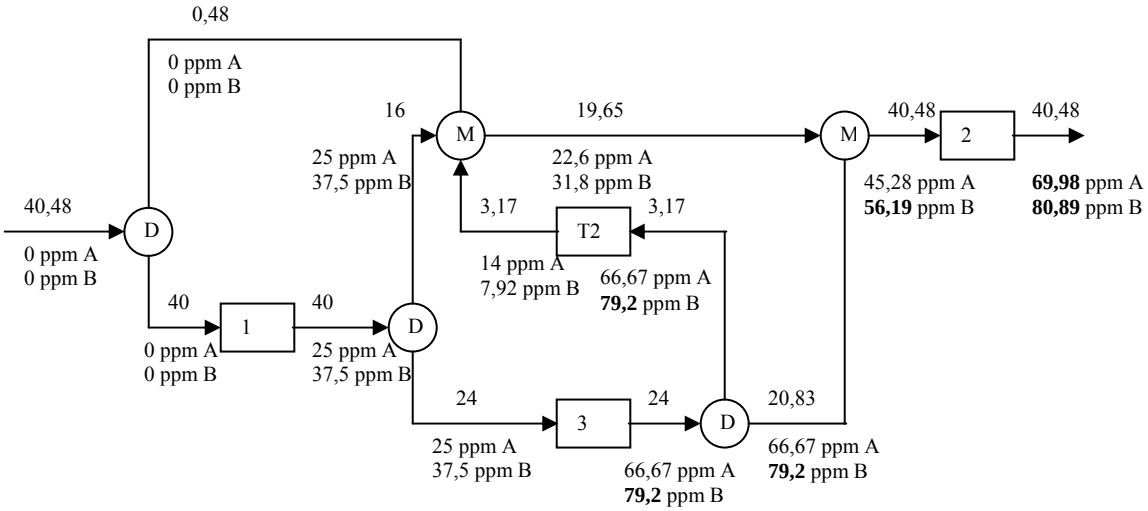


Figura AI 4.1.3a – Fluxograma para regeneração e reuso (1.ªopção)

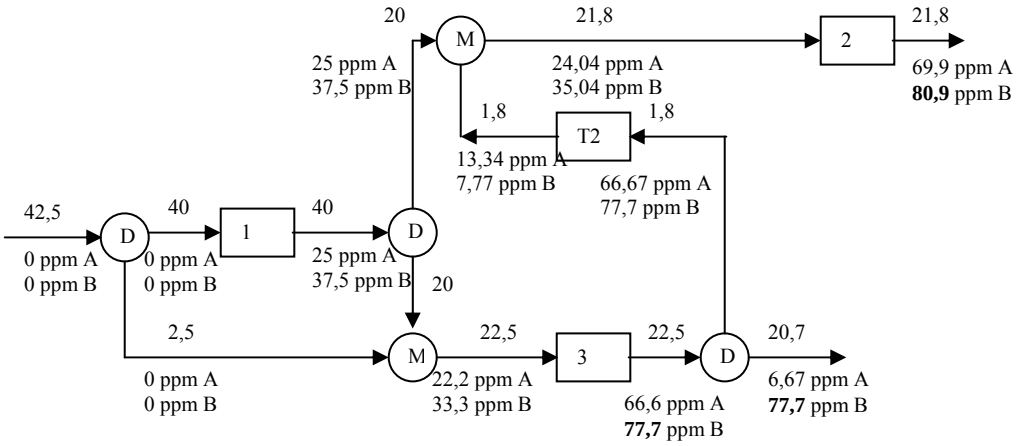


Figura AI 4.1.3b – Fluxograma para regeneração e reuso (2.ªopção)

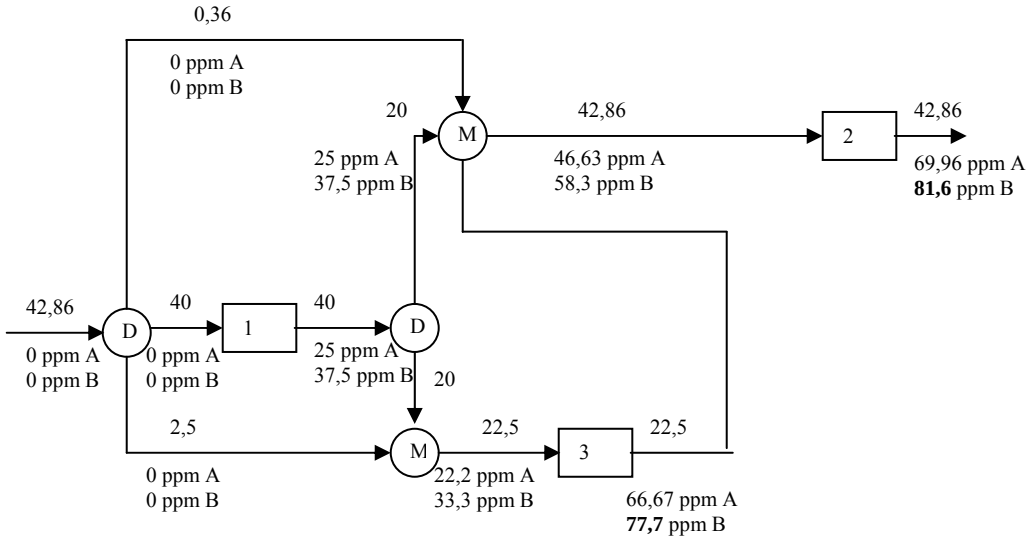


Figura AI 4.1.3c – Fluxograma para regeneração e reuso (3.ªopção)

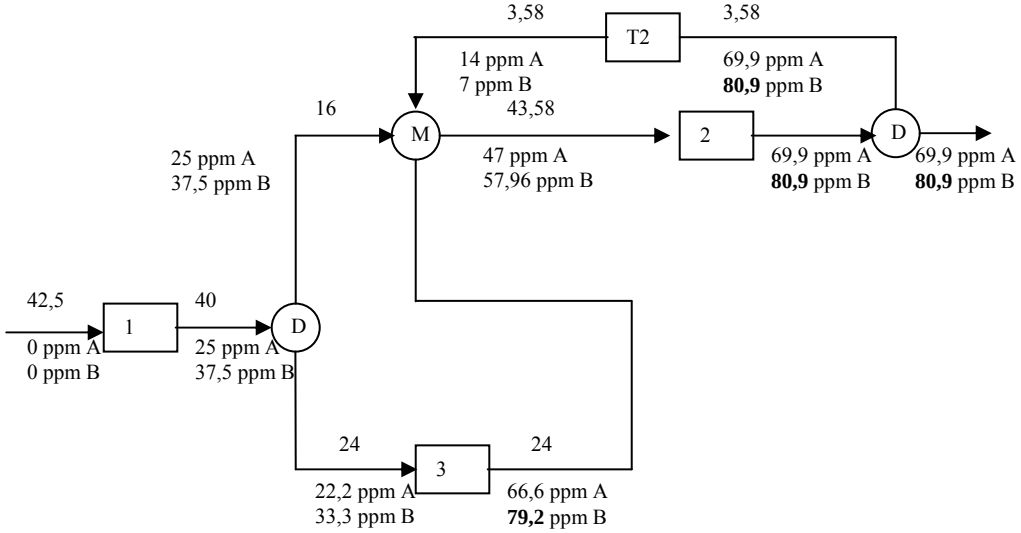


Figura AI 4.1.3d – Fluxograma para regeneração e reciclo (1.ªopção)

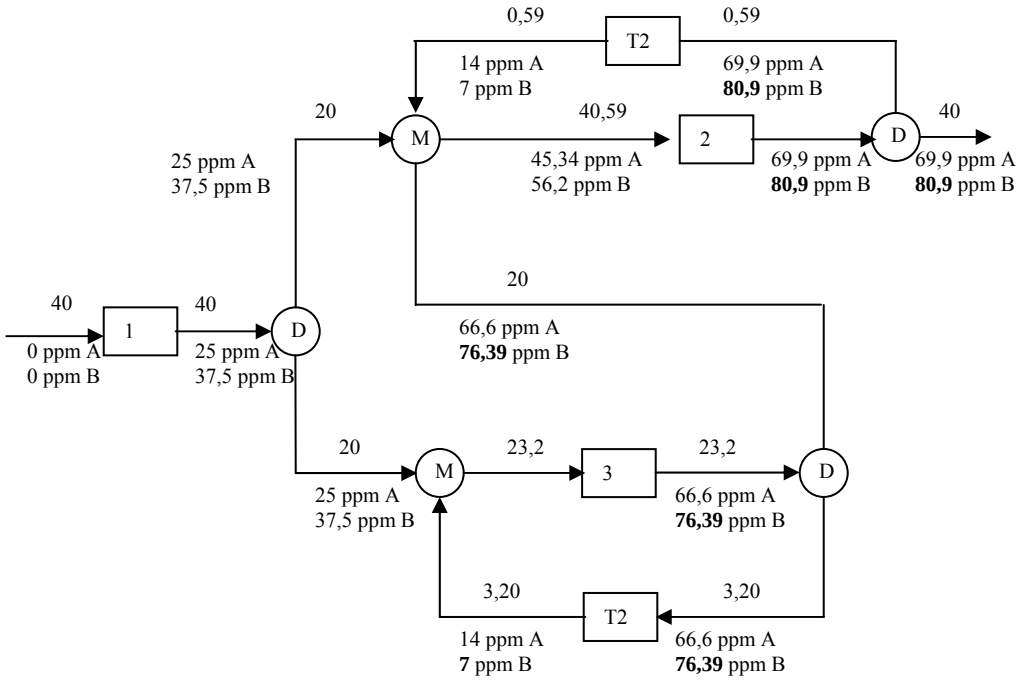


Figura AI 4.1.3e – Fluxograma para regeneração e reciclo (2.ªopção)

Passo 5: As concentrações máximas de entrada do contaminante B foram violadas nas operações 2 e 3 dos fluxogramas da Figuras AI4.1.3a,b,c,d,e. A concentração do contaminante B deve ser ajustada com a inclusão de novos regeneradores ou através do aumento da vazão de água limpa.

Passo 6: As Figuras AI 4.1.4a,b,c,d,e mostram os fluxogramas com as concentrações dos contaminantes A e B ajustadas nas operações 2 e 3.

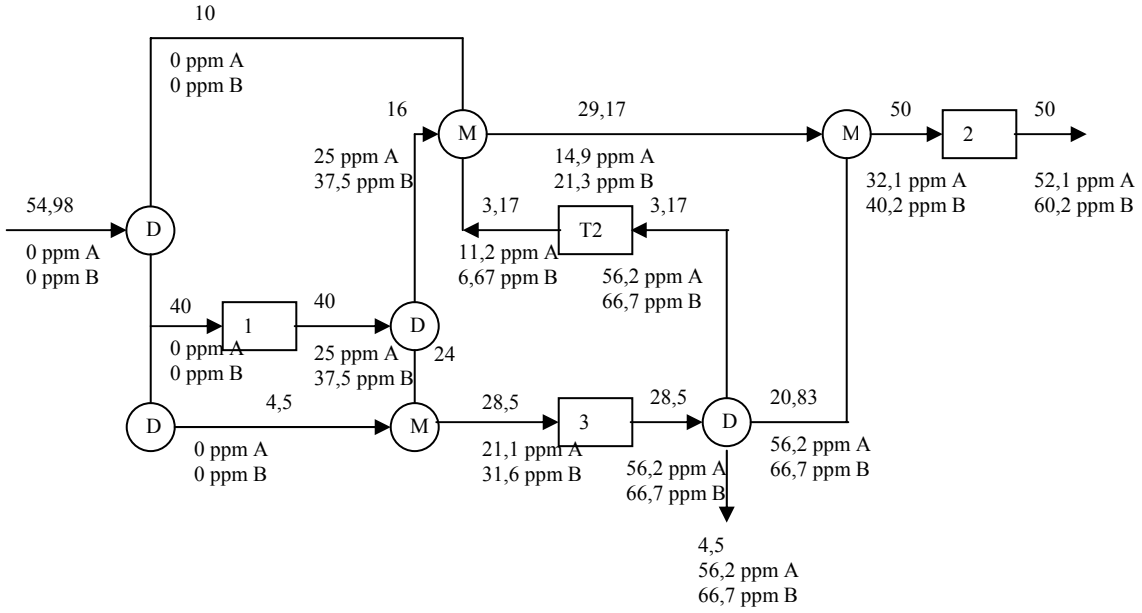


Figura AI 4.1.4a – Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de concentrações 1.ª opção

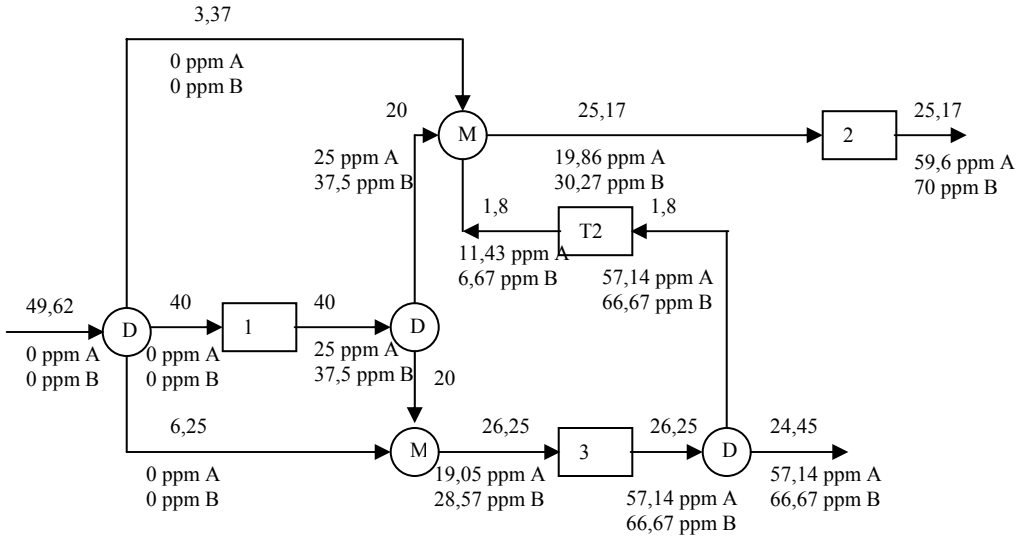


Figura AI 4.14b – Fluxograma para regeneração e reuso (2.ªopção)

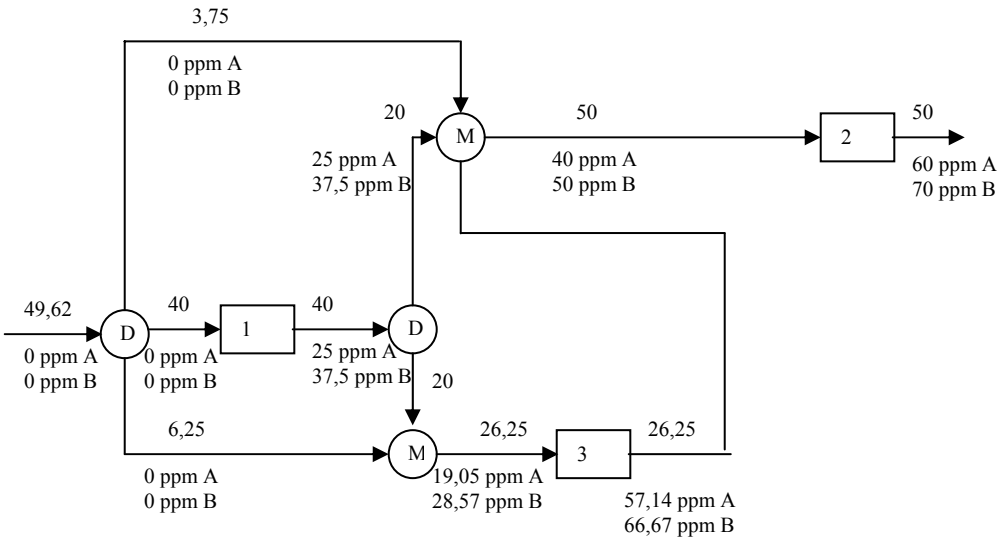


Figura AI 4.1.4c – Fluxograma para regeneração e reuso (3.ªopção)

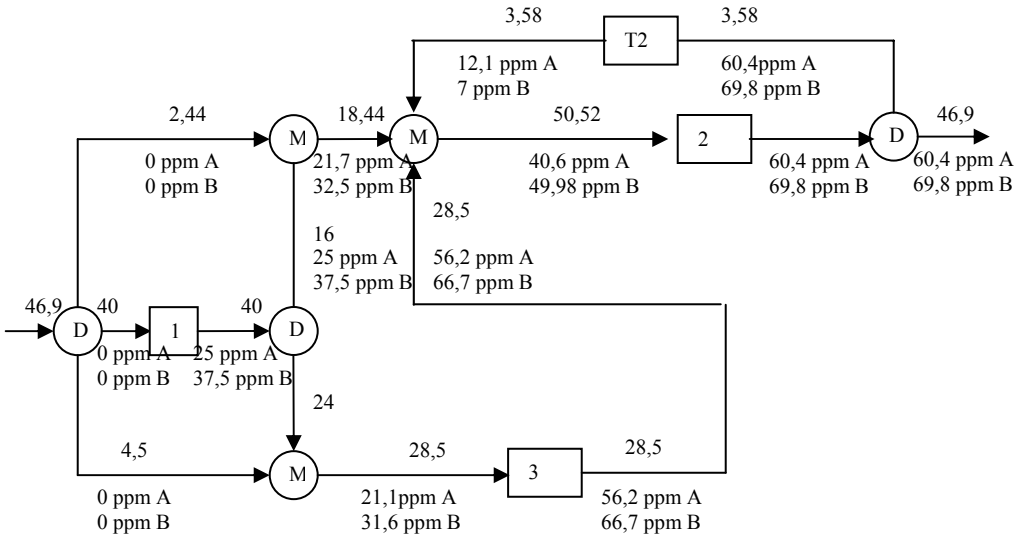


Figura AI 4.1.4d – Fluxograma para regeneração e reciclo (1.ªopção)

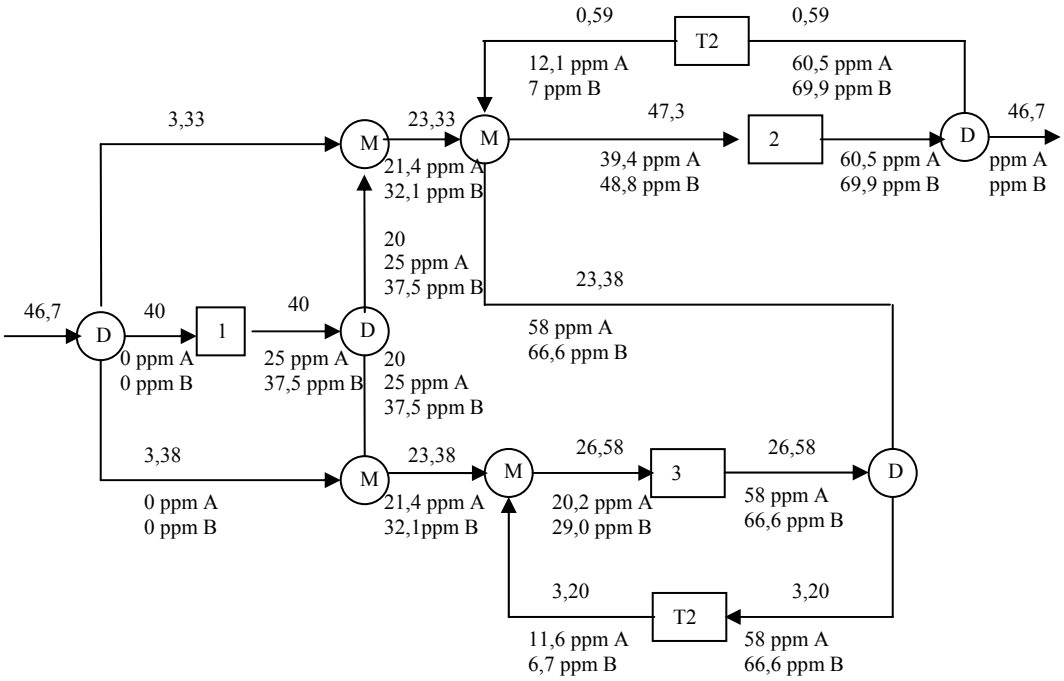


Figura AI 4.1.4e – Fluxograma para regeneração e reciclo (2.ªopção)

A eficiência dos regeneradores para os contaminante A e B para as operações 2 e 3 têm a eficiência do tratamento T2, o qual foi selecionado no passo 3.

A técnica de tratamento T2 foi utilizada na síntese dos fluxogramas para regeneração e reuso e para regeneração e reciclo do efluente. As vazões de consumo de água foram superiores que o resultado de Karuppiah e Grossmann (2006) porque não foi considerada a possibilidade de reuso do efluente final. No trabalho de Karuppiah e Grosmann (2006) este efluente é reutilizado com concentração de 10 ppmA e 10ppmB. Para comparar com o resultado de Karuppiah e Grosmann (2006) é necessário incluir a fonte de água externa correspondente à água regenerada proveniente da estação de tratamento final de efluentes com concentração de 10 ppm A. No trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006) a opção de reciclo para a própria operação de origem não é permitida na

síntese, exceto o reciclo do efluente final (10 ppmA) planta. Assim, a concentração de 14 ppmA somente poderá ser reutilizada entre operações diferentes.

Retornando ao passo 3, a Figura AI4.1.5a mostra o DFA para regeneração e reuso onde a concentração de 10 ppm é proveniente da regeneração do efluente final do fluxograma e é considerado uma segunda fonte externa de água.

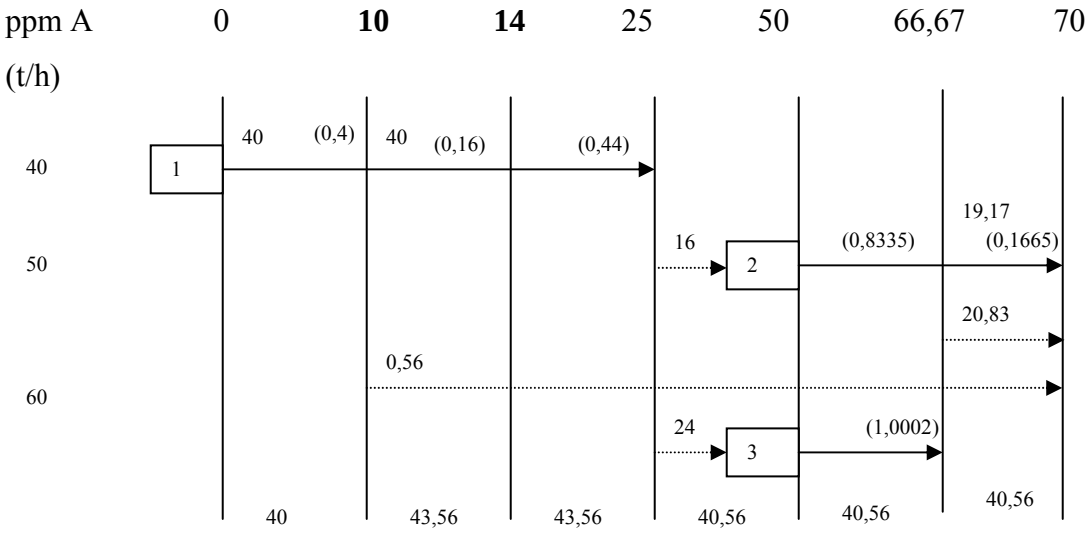


Figura AI 4.1.5a – DFA regeneração diferenciada e reuso e reciclo do efluente final para a planta

Retornando ao passo 4, a Figura AI4.1.6a mostra o fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta referente a Figura AI4.1.5a, onde as concentrações de 10 ppm A e 10 ppm B referem-se ao efluente tratado na estação de tratamento final de efluentes.

Retornando ao passo 5, as concentrações máximas de saída do contaminante B nas operações 2 e 3 foram violadas.

Retornando ao passo 6, a Figura AI4.1.7a mostra o fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta e ajuste da concentração máxima de saída do contaminante B.

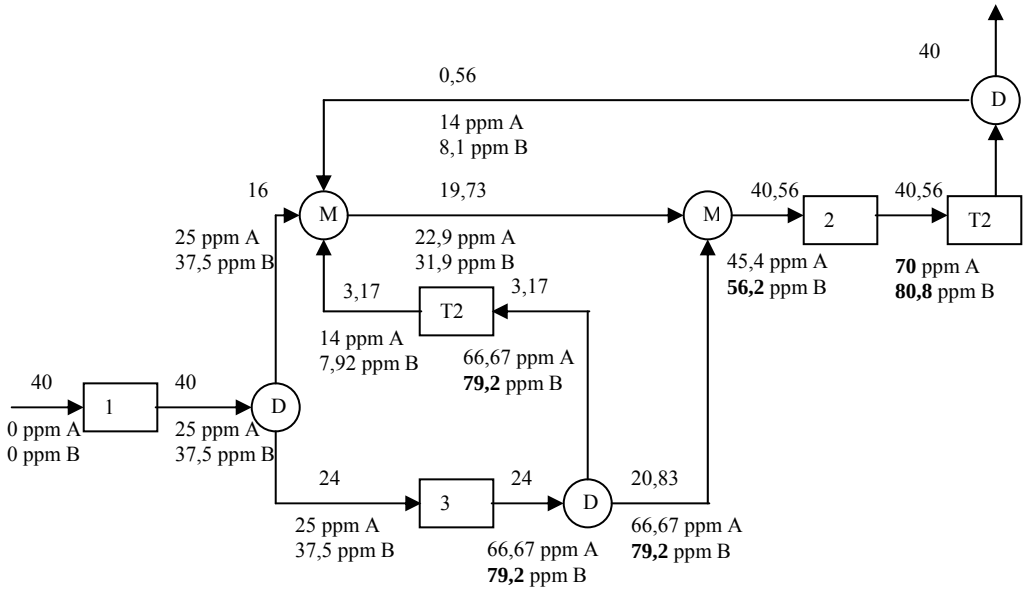


Figura AI4.1.6a – Fluxograma com regeneração diferenciada e reuso e com o reciclo do efluente final para a planta

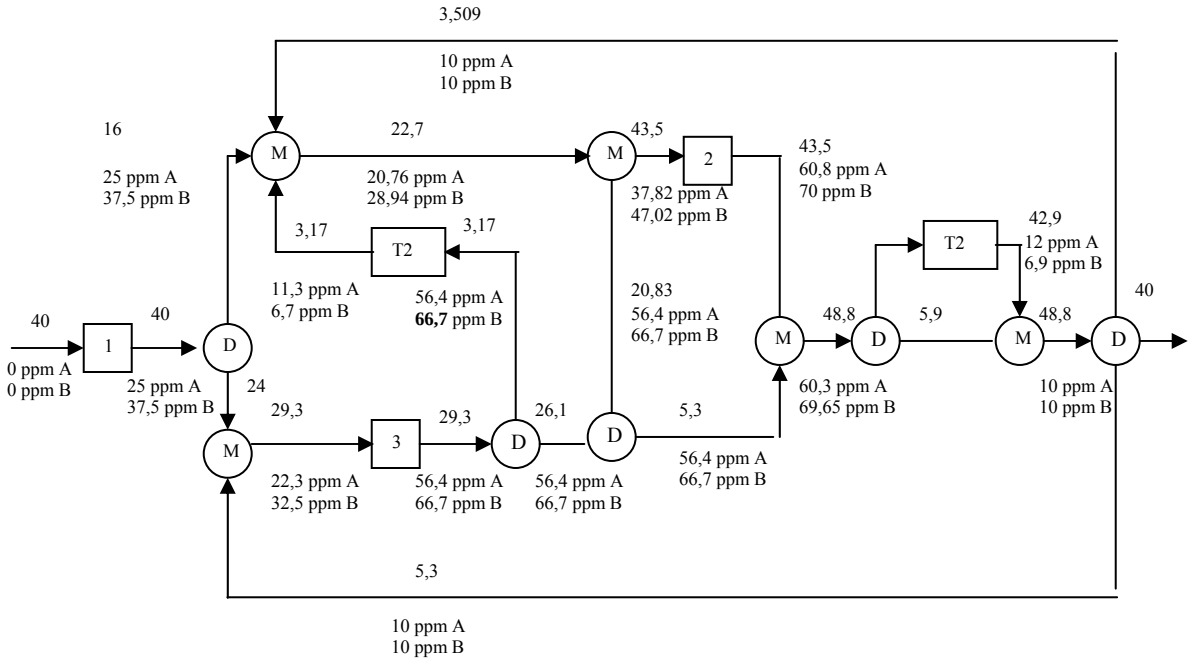


Figura AI4.1.7a – Fluxograma com regeneração diferenciada e reuso e com reciclo do efluente final para a planta

A Tabela AI4.1.3 mostra os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Tabela AI4.1.3 – Resultados da avaliação econômica

opção	F_w (t/h)	C_w ($/a)	CT1($/a)	CT2($/a)	CT3($/a)	C_{total}($/a)
regeneração e reuso (1.opção)	54,98	439840	0	6218,992	0	446059
regeneração e reuso (2.opção)	49,62	396960	0	4096,813	0	401056,8
regeneração e reuso (3.opção)	49,62	396960	0	0	0	396960
regeneração e reciclo (1.opção)	46,9	375200	0	6805,548	0	382005,5
regeneração e reciclo (2.opção)	46,7	373600	0	7099,561	0	380699,6

A Tabela AI4.1.4 mostra o resultado da avaliação econômica para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta. O custo de investimento e operacional para o consumo base (problema inicial) e para máximo reuso consideraram os dados econômicos da técnica de tratamento T2.

A técnica de tratamento T2 foi utilizada para regeneração e reuso e para o tratamento de efluente final.

A substituição da técnica de tratamento T2 por T1 seguido por T3 para tratamento final do efluente não reduziria o custo anual total porque os coeficientes para custo de investimento e custo operacional seriam maiores, considerando vazão de efluente de 42,9 t/h em T1 e também em T3.

Tabela AI4.1.4 –Resultado da avaliação econômica para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso com reciclo do efluente final da planta	Karupiah e Grossmann, 2006 Regeneração e reuso com reciclo do efluente final da planta
Vazão (t/h)	150	42,5	40/46,07	40/65
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	1.200.000	340.000	320.000	320.000
Custo investimento total amortizado	80.071	33.119	38.720	44591,35
Custo operacional total	1.239.600	351.220	332.163	337160
Custo anual total	1.319.671	384.339	370.883	381.751,3
Custo tratamento final de linha	119.671	44.000	44.663	61.751,35
Custo anual total sem tratamento final de linha	1.200.000	340.000	326.220	349.443,8

O custo anual total foi 2,8% menor que o resultado de Karuppiah e Grossmann (2006). Este resultado se deve a menor vazão de efluente tratada (46 t/h). A vazão de efluente tratada é menor devido a proibição e/ou inviabilidade de reuso sem regeneração da operação 2 na operação 3 na síntese com DFA. Este reuso causa um aumento na vazão de efluente final tratado que é reciclado para operação 3 (8,1 t/h), o que por sua vez aumenta a vazão da operação 3 para 60t/h. Isto seria necessário caso a vazão da operação 3 fosse fixa.

AI4.2 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

O método algorítmico proposto no capítulo 2 item 2.4.2.2 será aplicado para síntese do sistema de tratamento de efluentes no fluxograma com mínimo consumo de água através regeneração e reuso e regeneração e reciclo. A síntese do sistema de tratamento para regeneração é baseada na eficiência especificada no fluxograma obtido pelo DFA para regeneração e reúso. Karuppiah e Grossmann (2006) buscam a síntese simultânea do sistema de tratamento final de efluentes e do tratamento dentro da planta (regeneração) com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa. Entretanto, no item 2.4.2.2 do capítulo 2 o enfoque encontra-se voltado para minimizar a vazão de consumo de água limpa. Ainda assim, este resultado será comparado com aquele obtido por Karuppiah e Grossmann (2006) e com o procedimento do item 2.4.2.1 do capítulo 2.

Os dados do problema exemplo foram extraídos do exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann (2006) envolvendo dois contaminantes, três operações e três técnicas de tratamento. Os dados do problema são apresentados na Tabela 4.1.

Passo 1: Determinar o contaminante de referência. Este passo é igual ao passo 1 do item 4.1. O contaminante A é o referência porque tem o maior valor de $\Delta CR_{j,}$ conforme Eq. (2.9). Não é necessário ajustar concentrações máximas de entrada e saída.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração, conforme mostra a Figura AI 4.1.1.

O DFA da Figura AI 4.1.1 não apresenta concentração pinch. A corrente da operação 1 pode ser reutilizada nas operações 2 e 3 sem regeneração. A operação 3 também pode ser reutilizada na operação 2. A corrente da operação 2 estará disponível somente para regeneração.

Passo 3: A concentração de saída do regenerador é igual a menor concentração de entrada nas operações (Co), 50 ppm. A Figura AI 4.2.1a mostra DFA para regeneração diferenciada e reúso das correntes de efluentes. O DFA para regeneração diferenciada e reciclo é apresentado na Figura AI4.2.1b.

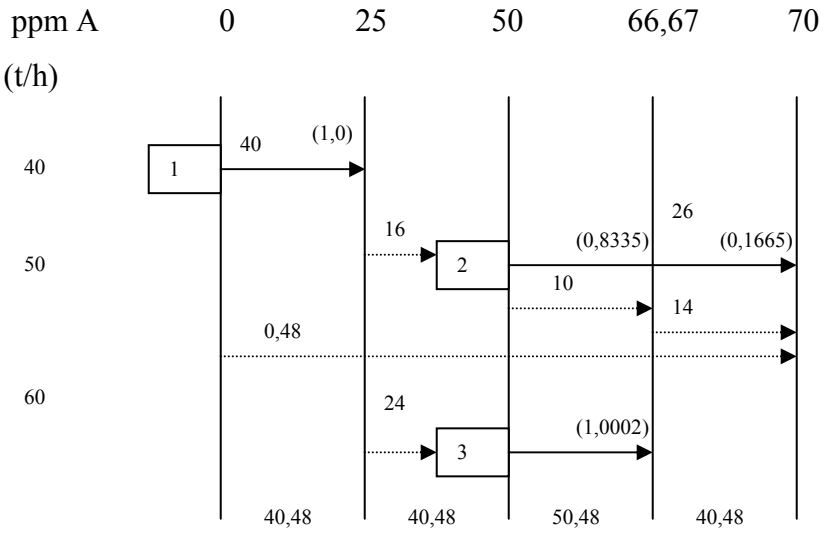


Figura AI 4.2.1a – DFA regeneração e reúso

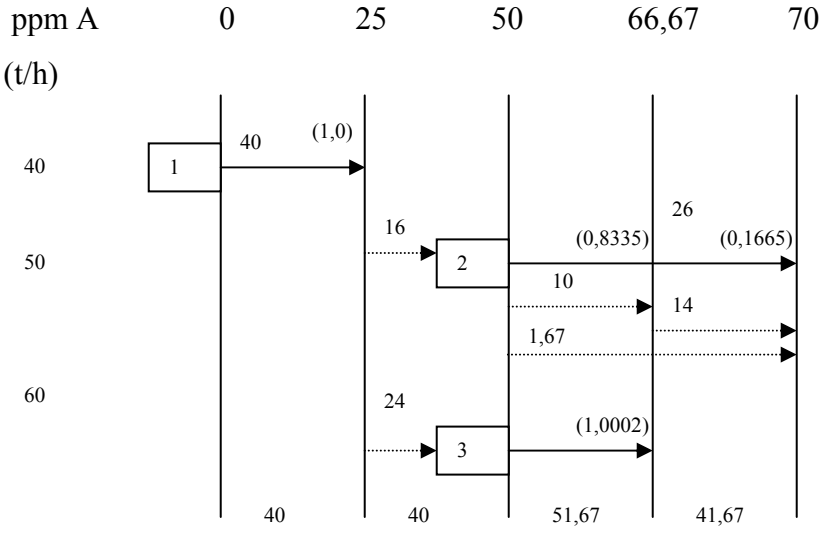


Figura AI 4.2.1b – DFA regeneração e reciclo

Na Figura AI 4.2.1.a, a meta de consumo de fonte externa de água é de 40,5 t/h e a vazão de água regenerada de 10 t/h. A concentração *pinch* é de 66,7 ppm.

Na Figura AI4.2.1b, a meta de consumo de fonte externa de água é de 40 t/h e a vazão de água regenerada de 11,7 t/h. A concentração *pinch* é de 66,7 ppm.

Passo 4: Síntese do fluxograma com regeneração diferenciada e reúso para o contaminante de referência A. O balanço de massa dos contaminantes A e B são realizados com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência conforme mostra a Figura AI 4.2.2.a. No fluxograma para regeneração e reuso observa-se que a regeneração em 50 ppm reduz apenas em 2t/h o consumo de água limpa em relação ao máximo reuso, porque se mantém favorável o reuso de água da operação 1 nas operações 2 e 3 em relação ao uso de água regenerada.

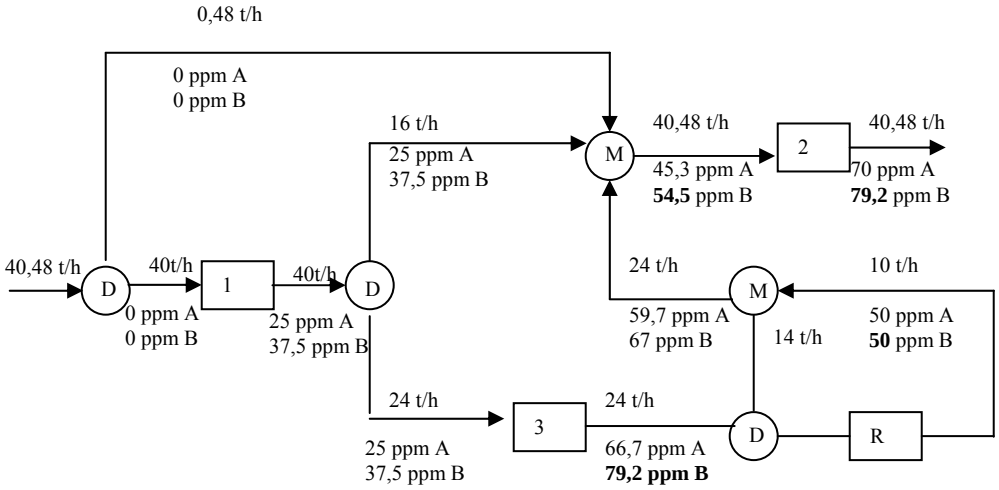


Figura AI 4.2.2a – Fluxograma para regeneração e reuso

O fluxograma para regeneração e reciclo é apresentado na Figura AI4.2.2b.

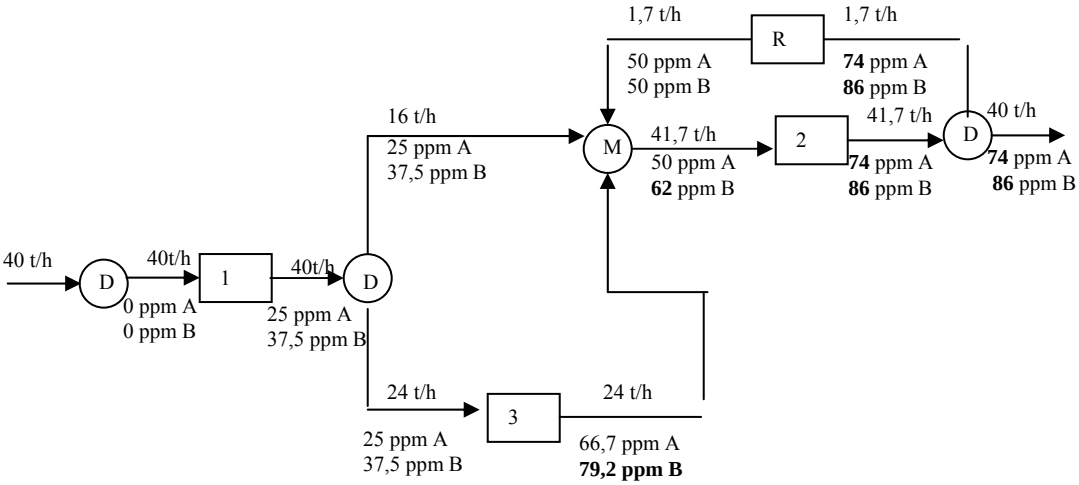


Figura AI 4.2.2b – Fluxograma para regeneração e reciclo

Passo 5: A concentração máxima de saída do contaminante B foi violada na saída da operação 3 na Figura AI4.2.2a. Esta concentração deve ser ajustada com a inclusão de um regenerador e através do aumento da vazão de água. A concentração máxima de saída do contaminante B na operação 3 foi violada na Figura AI4.2.2b.

Passo 6: A Figura AI 4.2.3a mostra o fluxograma para regeneração e reuso com a concentração do contaminante B ajustada na operação 3. Neste fluxograma são calculadas as eficiências dos regeneradores para todos os contaminantes. A eficiência do regenerador para o contaminante A na saída da operação 3 é de 11% e para o contaminante B é de 25%, conforme o fluxograma final mostrado na Figura AI4.2.3a. A meta de eficiência para os contaminantes A e B no fluxograma final é mostrada na Tabela AI 4.2.1.

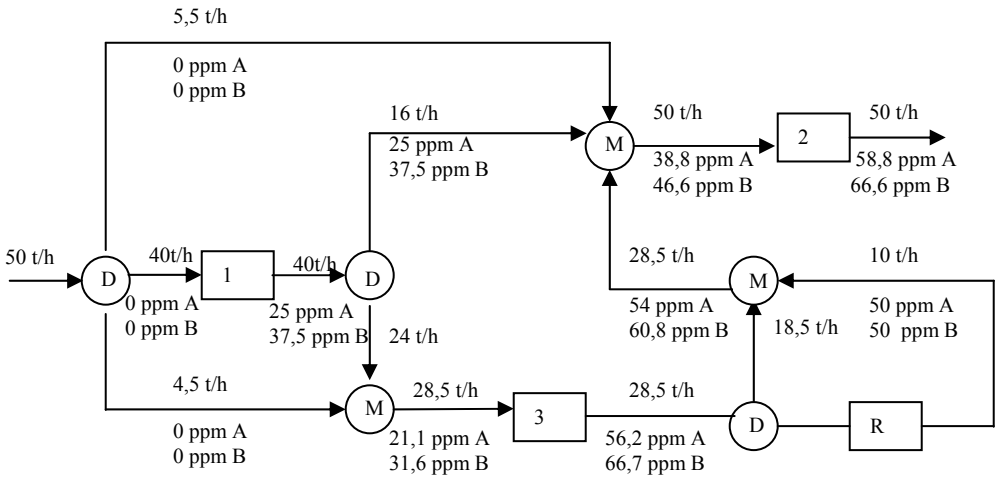


Figura AI 4.2.3a – Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de vazões

A Figura AI 4.2.3b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste das vazões e inclusão de novos regeneradores.

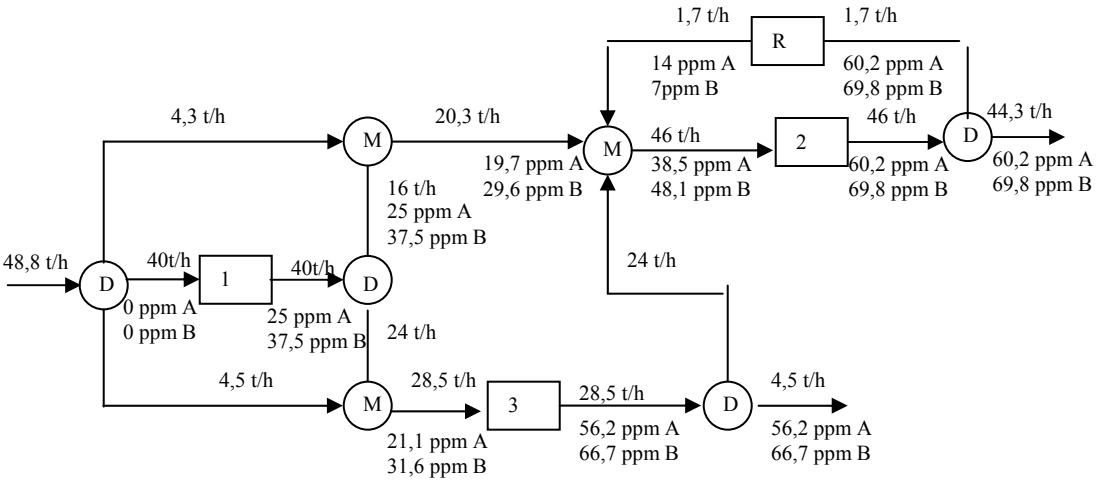


Figura AI 4.2.3b - Fluxograma para regeneração e reciclo

Tabela AI4.2.1 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A	3	11	10
B	3	25	10

No fluxograma da Figura AI 4.2.3b as metas de eficiência no reciclo da operação 2 são de 76,7% para o contaminante A e 90%. para o contaminante B. A vazão reciclada é de 1,7 t/h.

Passo 7: Não é possível identificar as técnicas de tratamento viáveis nas Tabelas 2.3 e 2.4 porque os contaminantes não estão identificados, sendo apresentados como contaminante A e contaminante B. As técnicas de tratamento viáveis em Karuppiah e Grossmann (2006) são apresentadas na Tabela AI 8.3.

Tabela AI 4.2.2 – Tratamentos para os contaminantes A e B e respectivas eficiências

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0,80	0,9	24000	0,033	0,7
T3	0	0,95	12600	0,0067	0,7

Dados adicionais:

Custo água limpa: 1 $/ton

Operação anual: 8000 h/a

Depreciação custo de capital: 0,1

Limite para descarte dos contaminantes: 10ppm A e 10 ppm B

A técnica de tratamento T2 atende as metas de eficiência para os contaminantes A e B com as menores eficiências possíveis.

Passo 8: A técnica de tratamento T2 é utilizada no fluxograma para regeneração e reuso apresentado na Figura AI 4.2.4a, no qual as concentrações de A e B, e as vazões foram corrigidas.

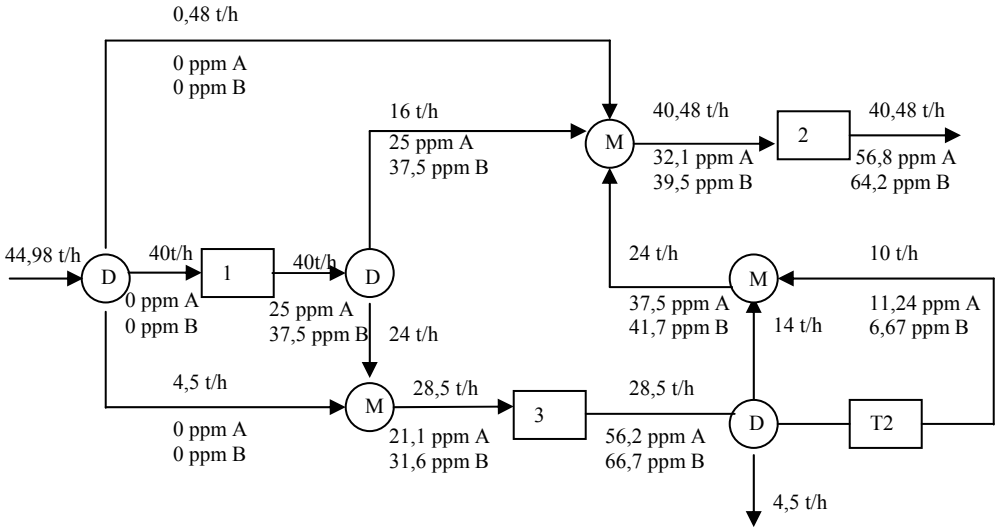


Figura AI 4.2.4a – Fluxograma Final para regeneração e reuso

A vazão de água regenerada foi reduzida devido ao uso da técnica de tratamento com eficiência superior a meta especificada.

A técnica de tratamento T2 atende as metas de eficiências para regeneração e reciclo dos contaminantes A e B na operação 2, e então é selecionada para síntese, conforme mostra o fluxograma da Figura AI 4.2.4b.

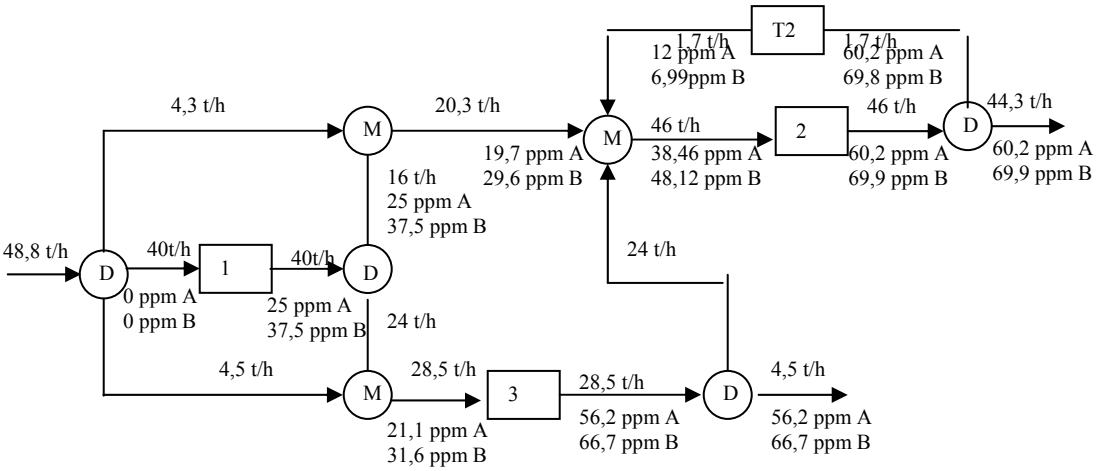


Figura AI 4.2.4b - Fluxograma para regeneração e reciclo

A Tabela AI4.2.3 mostra os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso e regeneração e reciclo.

Tabela AI4.2.3 – Resultados da avaliação econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo
Vazão (t/h)	150	42,5	44,98	48,8
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	1.200.000	340.000	359.840	390.400
Custo investimento total amortizado	80.071	33.119	57.658	52.065
Custo operacional total	1.239.600	351.220	713.114	774.381
Custo anual total	1.319.671	384.339	770.772	826.446
Custo tratamento final de linha	119.671	44.000	396.263	432.118
Custo anual total sem tratamento final de linha	1.200.000	340.000	364.160	394.328

A regeneração e reuso apresentou menor custo anual total que a regeneração e reciclo. Na regeneração e reciclo a vazão regenerada (1,7 t/h) é menor, mas o consumo de água limpa é maior (48,8 t/h) que na regeneração e reuso. O preço da água neste exemplo é maior que nos exemplos analisados anteriormente, 1 $/t, o que representa um maior peso no custo operacional com água limpa. Neste exemplo a regeneração não contribuiu para redução do custo operacional com água limpa. Os resultados não podem ser comparados com o do trabalho de Karuppiah e Grossmann devido a ausência do sistema de tratamento final de efluentes.

A comparação dos resultados obtidos utilizando os algoritmos propostos nos itens 2.4.2.1 e 2.4.2.2 para o exemplo 2 apresentado no trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006) é mostrado na Tabela AI 4.2.4.

Tabela AI4.2.4 – Comparação do resultado obtido pelos algoritmos propostos

Resultados (Karuppiah e Grossmann, 2006)	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.2	Algoritmo 2.4.2.2
	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo
Custo Anual Total ($/a)	396.960	380.700	734.932	790.447
Vazão 0 ppm (t/h)	49,6	46,7	40,5	44,3
Vazão tratada (t/h)	---	3,79	0	1,7
Técnicas tratamento	---	T1 e T2	--	T2

Neste exemplo, os resultados com o primeiro algoritmo foram melhores para regeneração e reuso e para regeneração e reciclo.

A concentração de contaminante no efluente final (10 ppm A) é menor que a concentração de contaminante na saída dos regeneradores: 50 ppm A através de CEM e 14 ppm A através de MCAT. Assim, o custo anual total do fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final através do critério de concentração de entrada mínima é

igual ao obtido através do critério de mínimo custo anual total conforme mostram as Figuras AI 4.2.5 e AI4.2.6.

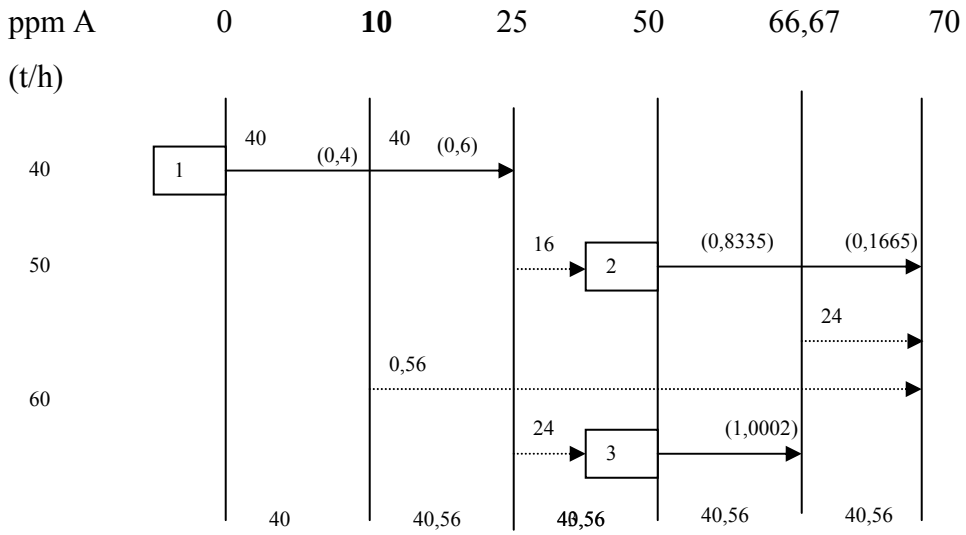


Figura AI 4.2.5 – DFA regeneração diferenciada e reuso e reciclo do efluente final para a planta

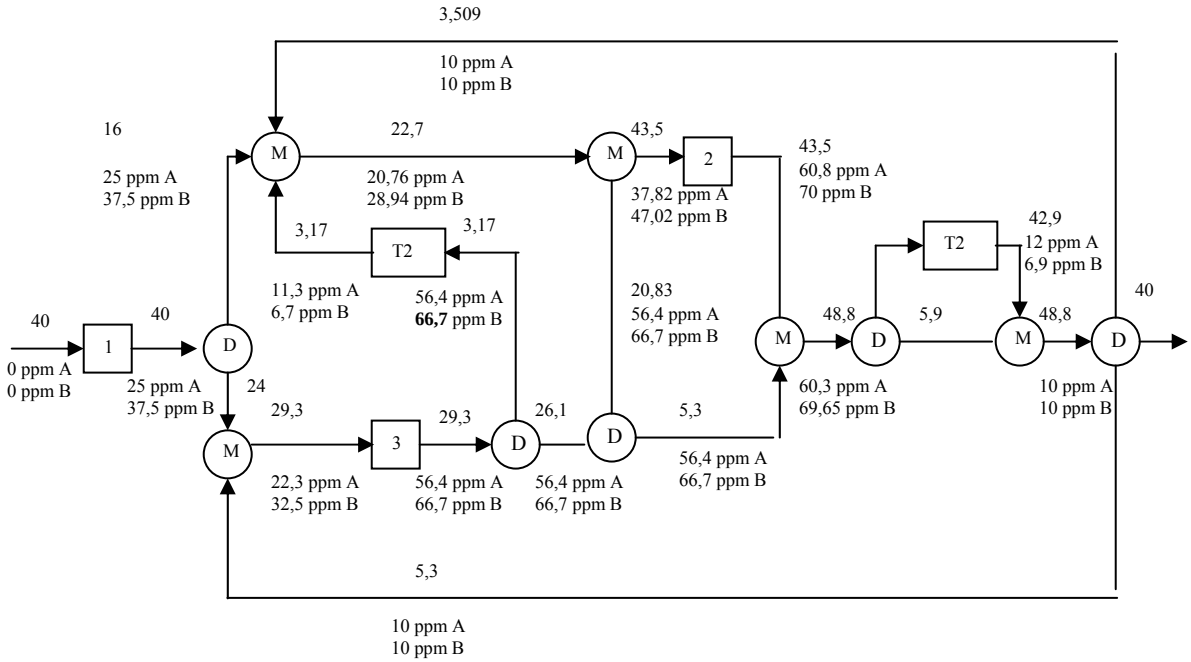


Figura AI4.2.6 – Fluxograma com regeneração diferenciada e reuso e com reciclo do efluente final para a planta, e com ajuste das concentrações.

Os resultados obtidos com os algoritmos foram iguais para a regeneração e reuso com reciclo porque foi priorizado o reciclo do efluente final em oposição ao reúso de efluente regenerado, os quais apresentavam concentrações maiores que 10 ppm A. O efluente final com concentração de 10 ppm A e B é obrigatória para descarte e por isso estará sempre disponível para ser reciclado. Com isso a regeneração pode não ser necessária, a menos que contribua para reduzir a vazão de efluente final.

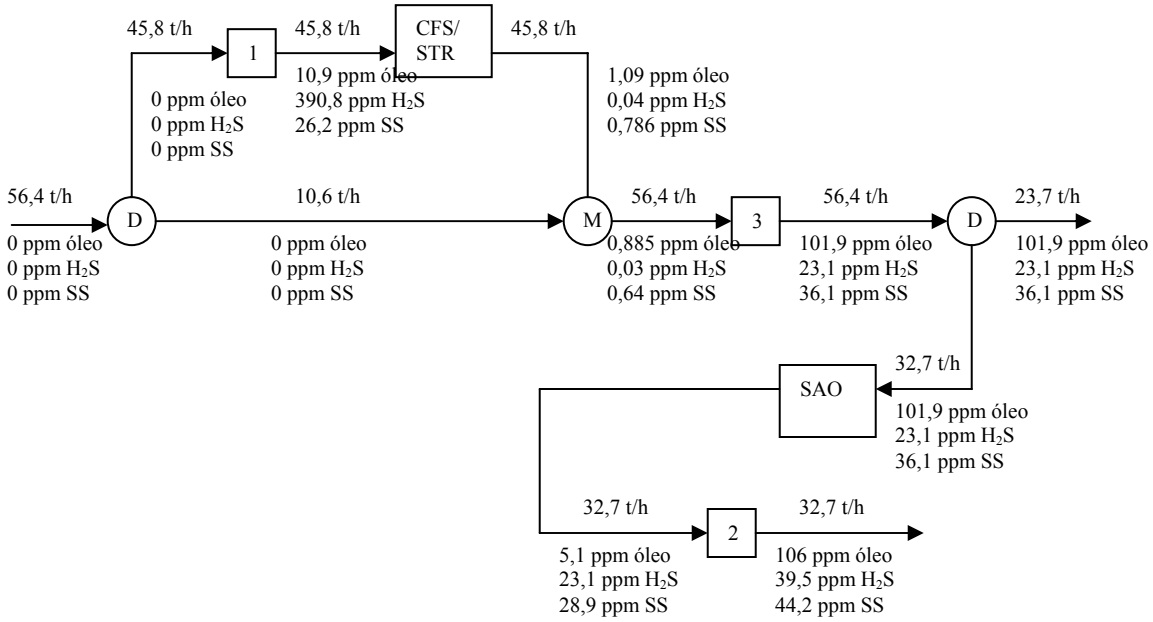


Figura AI 1.2.5a - Fluxograma para regeneração e reuso com regeneradores

O fluxograma final para regeneração e reciclo é o apresentado na Figura AI 1.2.5b, com regeneração dos contaminantes.

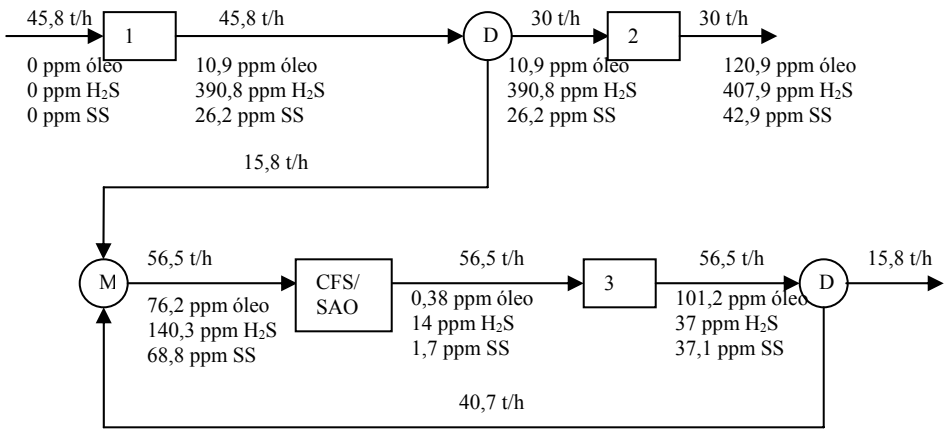


Figura AI 1.2.5b - Fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste de vazões

A Tabela AI1.2.6 mostra o resultado da avaliação econômica dos fluxogramas das Figuras AI1.2.5a e AI 1.2.5b para regeneração e reuso e para regeneração e reciclo.

Tabela AI 1.2.6 – Resultado da avaliação econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso (Figura 4.5a)	Regeneração e reciclo (Figura 4.5b)
Vazão (t/h)	135	99,4	56,4	45,8
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	324.000	256.080	135.360	109.920
Custo investimento total amortizado	1.059.887	898.962	121.002	88.271
Custo operacional total	324.136	256.187	958.438	481.803
Custo anual total	1.384.023	1.155.149	1.079.440	570.075
Custo tratamento final de linha	1.060.023	899.069	511757	418.586
Custo anual total sem tratamento final de linha	324.000	256.080	567.683	151.489

A regeneração com reciclo apresentou o menor custo anual total utilizando a regeneração diferenciada dos contaminantes. As técnicas de regeneração apresentam eficiências diferentes para cada contaminante e conseqüentemente este tem concentrações diferentes após a regeneração. O consumo de água limpa e a vazão de água regenerada foram menores na regeneração com reciclo.

O resultado comparando com os dois algoritmos para o exemplo de Takama et al. (1980) é mostrado na Tabela AI 1.2.7.

Tabela AI1.2.7 – Comparação do resultado obtido pelos algoritmos propostos

Resultados	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.1	Algoritmo 2.4.2.2	Algoritmo 2.4.2.2
(Takama et al., 1980)	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo
Custo Anual Total ($/a)	1.062.070	706.280	1.079.440	570.075
Vazão 0 ppm (t/h)	56,4	45,8	56,4	45,8
Vazão tratada (t/h)	124,3	117	124,3	113
Técnicas tratamento	T2/T1 e T2	T1, T2, T3	T1/T3 e T2	T2/T3

Observa-se que a vazão de água limpa consumida foi igual para os dois algoritmos, a diferença está nas técnicas de tratamento selecionadas e na vazão tratada. Para regeneração e reuso com o algoritmo 2.4.2.2 a técnica T2 foi *substituída* pela T3. Para regeneração e reciclo com o segundo algoritmo foram utilizadas somente duas técnicas e o custo anual total foi reduzido. Neste exemplo o segundo algoritmo obteve resultados melhores.

A síntese do sistema de regeneração será realizada conforme algoritmo proposto no Capítulo 3 do presente trabalho.

A avaliação econômica dos fluxogramas gerados precisa considerar as técnicas para regeneração de efluentes, as quais serão selecionadas no Capítulo 3.

AI5 Exemplo 5 Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", Computers and Chem. Eng., vol 30, pp 650-673, 2006.

Karuppiah e Grossmann (2006) buscam a síntese simultânea do sistema de tratamento final de efluentes e tratamento dentro da planta (regeneração) com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta no capítulo 2, item 2.4.2.1, será resolvido o exemplo 3 envolvendo dois contaminantes, quatro operações e duas técnicas de tratamento, extraído do trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006). A Tabela AI 5.1 apresenta os dados referentes à vazão e as concentrações de entrada e saída máxima em cada operação.

Tabela AI5.1 – Dados do exemplo de Karuppiah e Grossmann (2006)

Operação k	f_k (t/h)	Contaminante	$C_{ik,máx.}$ (ppm)	$C_{fk,máx.}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	40	A	0	25	1000
		B	0	37,5	1500
2	50	A	50	70	1000
		B	50	70	1000
3	60	A	50	66,67	1000
		B	50	66,67	1000
4	70	A	50	78,57	2000
		B	50	78,57	2000

AI5.1 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e seleção do Regenerador para Mínimo Custo Anual Total (MCAT)

O método algorítmico proposto no capítulo 2 item 2.4.2.1 será aplicado para síntese do processo com mínimo consumo de água através regeneração e reúso. A síntese do sistema de tratamento para regeneração é baseada na eficiência especificada no fluxograma para regeneração e reúso com mínimo consumo externo de água limpa. A técnica de tratamento selecionada representa o menor custo anual total para as vazões de água limpa e regenerada calculadas no DFA para regeneração e reciclo através do software MINEA na faixa entre 0 ppm e C_{pinch},.

Passo 1: O contaminante A é o referência porque tem o maior valor de $\Delta CR_{j,}$ conforme Eq. (2.9). Não é necessário ajustar as concentrações máximas de entrada e saída.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração, conforme mostra Figura AI 5.1.1.

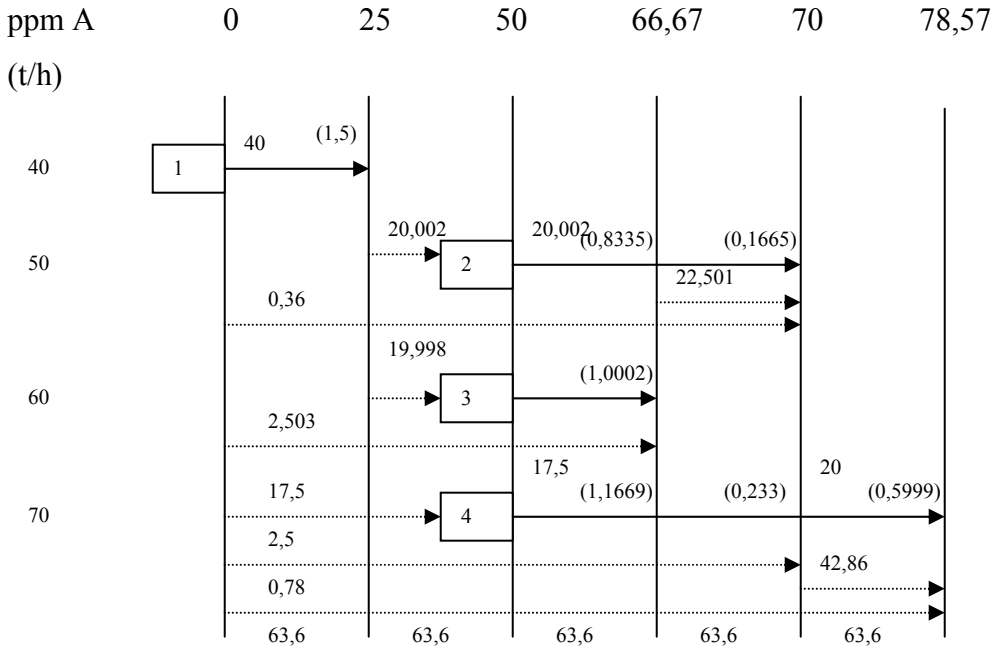


Figura AI 5.1.1 – DFA máximo reúso

O DFA da Figura AI 5.1.1 não apresenta concentração *pinch*. A corrente da operação 1 pode ser reutilizada nas operações 2, 3 e 4 sem regeneração. A operação 3 também pode ser reutilizada nas operações 2 e 4 com ou sem regeneração. A corrente da operação 4 estará disponível apenas para regeneração.

Passo 3: As técnicas de tratamento indicadas no trabalho de Gunaratnam et al. (2005) são reapresentadas na Tabela AI 5.1.1.

Tabela AI 5.1.1 – Tratamentos para os contaminantes A e B e respectivas eficiências

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0	0,90	12600	0,0067	0,7

Dados adicionais para avaliação econômica:

Custo água limpa: 1$/t

Operação anual: 8000 h/ano

Depreciação anual do custo de capital: 0,1

Os dados de custo das técnicas de tratamento são válidos para regeneração e para tratamento final de efluentes segundo Karuppiah e Grossmann. (2006).

A Tabela AI 9.3 mostra o custo anual total na faixa de concentração de água regenerada de 0 ppm até 70 ppm A para as técnicas de tratamento T1 e T2. As vazões de água limpa e água regenerada foram calculadas no software MINEA para regeneração e reciclo.

Tabela AI 5.1.2 - Custo anual total dos tratamentos

Creg (ppm)	Fw (t/h)	Freg (t/h)	Cw ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	CTT1 ($/a)	CTT2 ($/a)
0	40	23,664	320000	204699,6	12809,09	524699,6	332809,1
10	40	26,814	320000	231306,3	14032,97	551306,3	334033
20	40	32,04	320000	275343,7	15985,09	595343,7	335985,1
30	40	40,05	320000	342639,8	18826,54	662639,8	338826,5
40	40	53,401	320000	454409,6	23263,47	774409,6	343263,5
50	40	80,12	320000	677095	31395,67	997095	351395,7
60	46,667	133,333	373336	1118278	45856,98	1491614	419193
70	62,886	7,114	503088	63546,21	5356,965	566634,2	508445

Na Tabela AI5.1.2 a técnica de separação T2 apresenta o menor custo anual total. Porém esta técnica de tratamento não se aplica ao contaminante de referência A. Neste caso é necessário utilizar a técnica de tratamento T1, cuja eficiência é de 95% para o contaminante de referência A. Esta eficiência é então utilizada para calcular a concentração de saída da água regenerada e construir o DFA para regeneração e reuso para o contaminante de referência, conforme mostra a Figura AI 5.1.2a. Para o cálculo da concentração de saída do regenerador tomou-se a concentração de 78,57 ppm A como

concentração de entrada no regenerador. A concentração de saída do regenerador é de 3,9 ppmA.

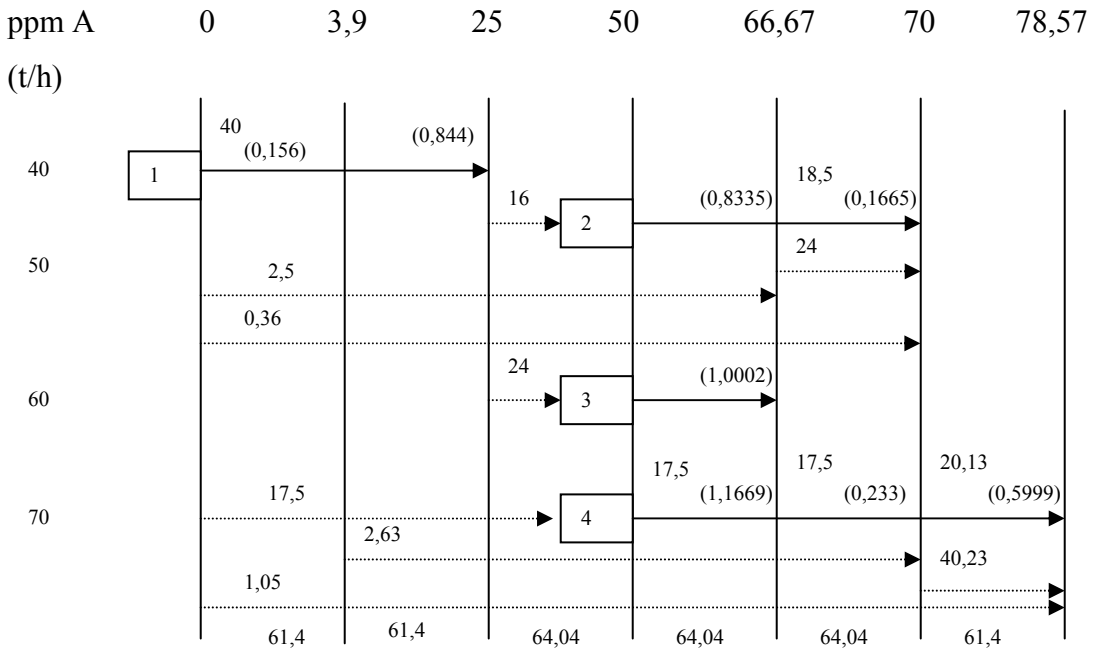


Figura AI 5.1.2a – DFA regeneração e reúso

Na Figura AI 5.1.2a, a meta de consumo de fonte externa de água é de 61,4 t/h e a vazão de água regenerada de 2,63 t/h.

A Figura AI 5.1.2b mostra o DFA para regeneração diferenciada e reciclo.

A Figura AI 5.1.2c mostra DFA considerando uma segunda fonte externa de água proveniente da estação de tratamento final de efluentes com concentração de 10 ppm A e que está disponível para ser reciclada para a planta. A fonte de água regenerada com 3,9 ppmA foi calculada considerando efluente com 78,56 ppmA (concentração pinch) e está disponível para reuso.

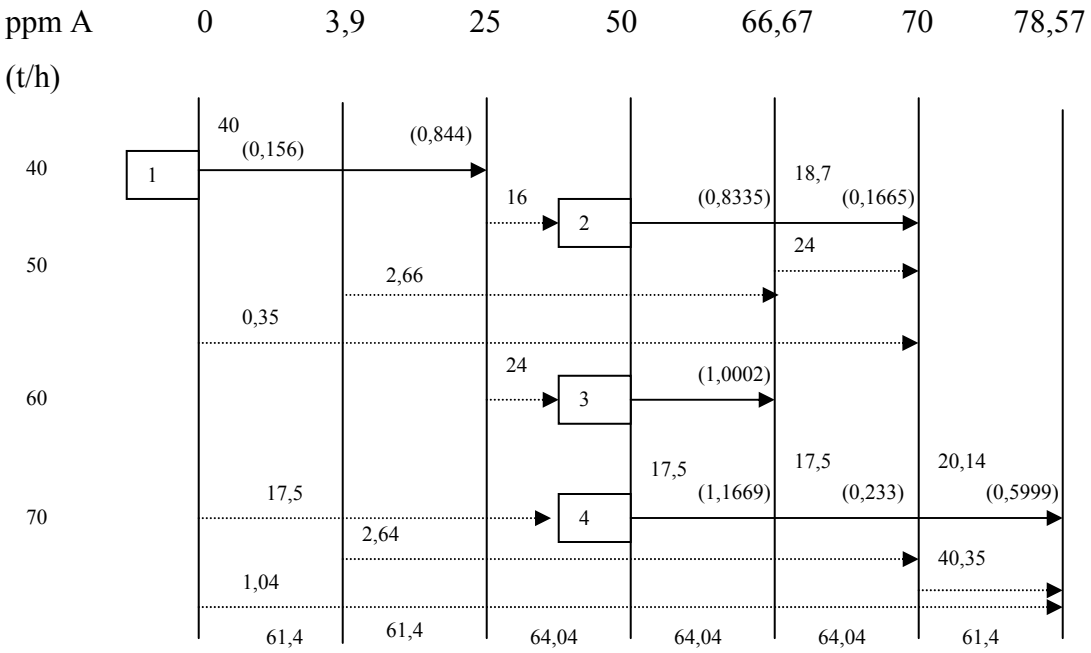


Figura AI5.1.2b – DFA para regeneração e reciclo

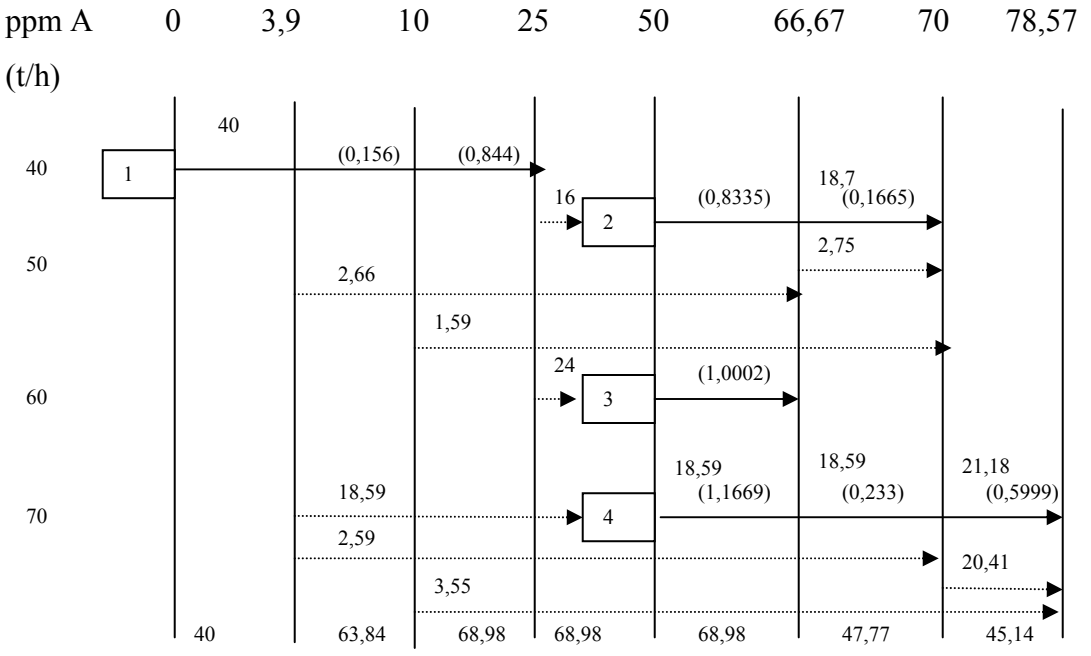


Figura AI 5.1.2c – DFA regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta

Passo 4: Síntese do fluxograma com regeneração diferenciada dos contaminantes A e B. O balanço de massa do contaminante B é realizado com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência (A) conforme mostram as Figuras AI 5.1.3a e AI 5.1.3b. A Figura AI5.1.3a mostra o fluxograma para regeneração e reuso e a Figura AI5.1.3b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo. A Figura AI5.1.3c mostra o fluxorama para regeneração e reuso com reciclo do efluente final da planta.

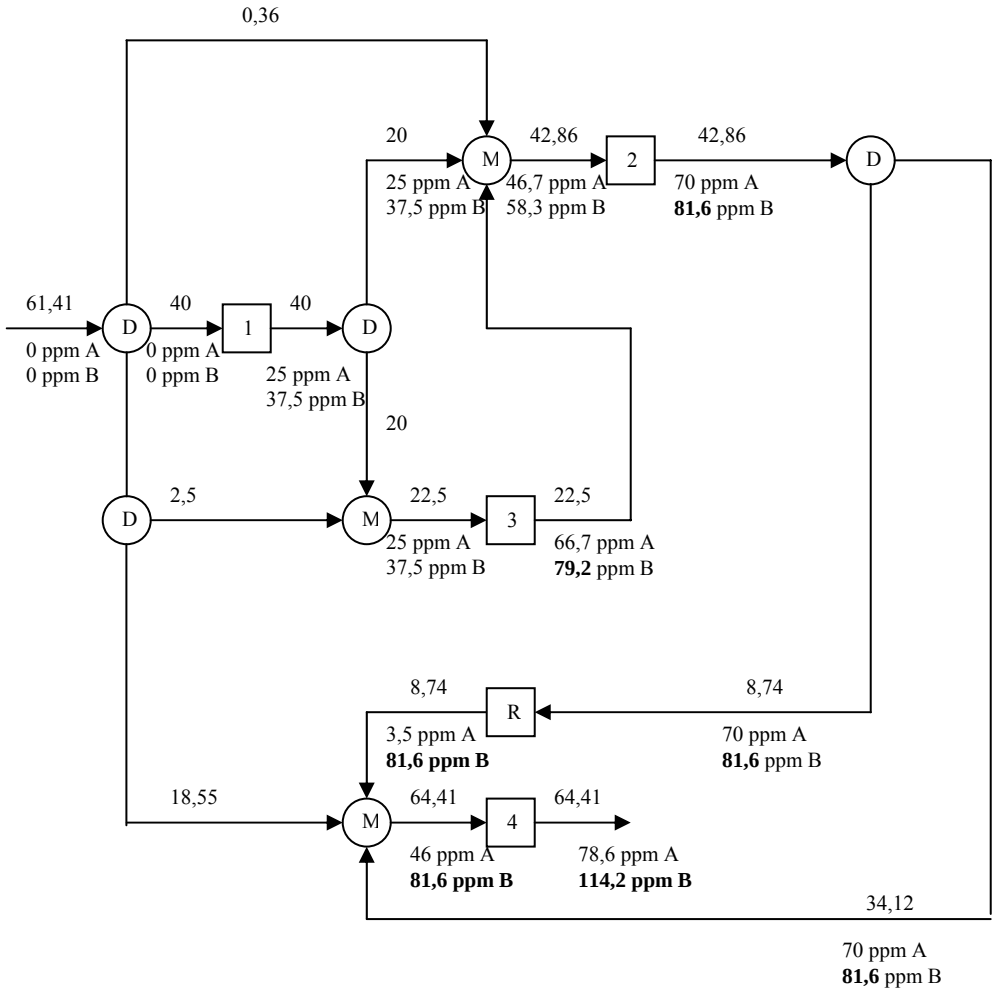


Figura AI 5.1.3a – Fluxograma para regeneração e reuso

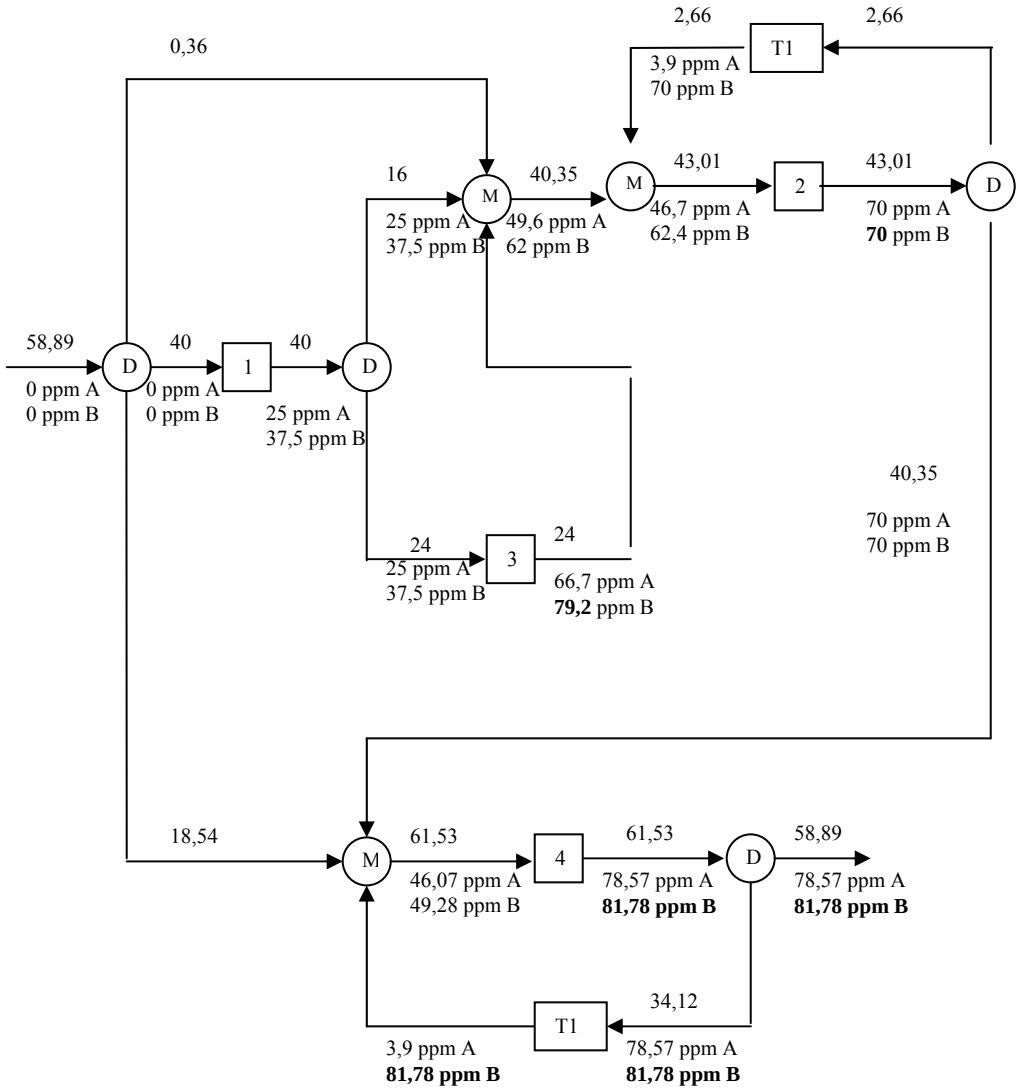


Figura AI 5.1.3b – Fluxograma para regeneração e reciclo

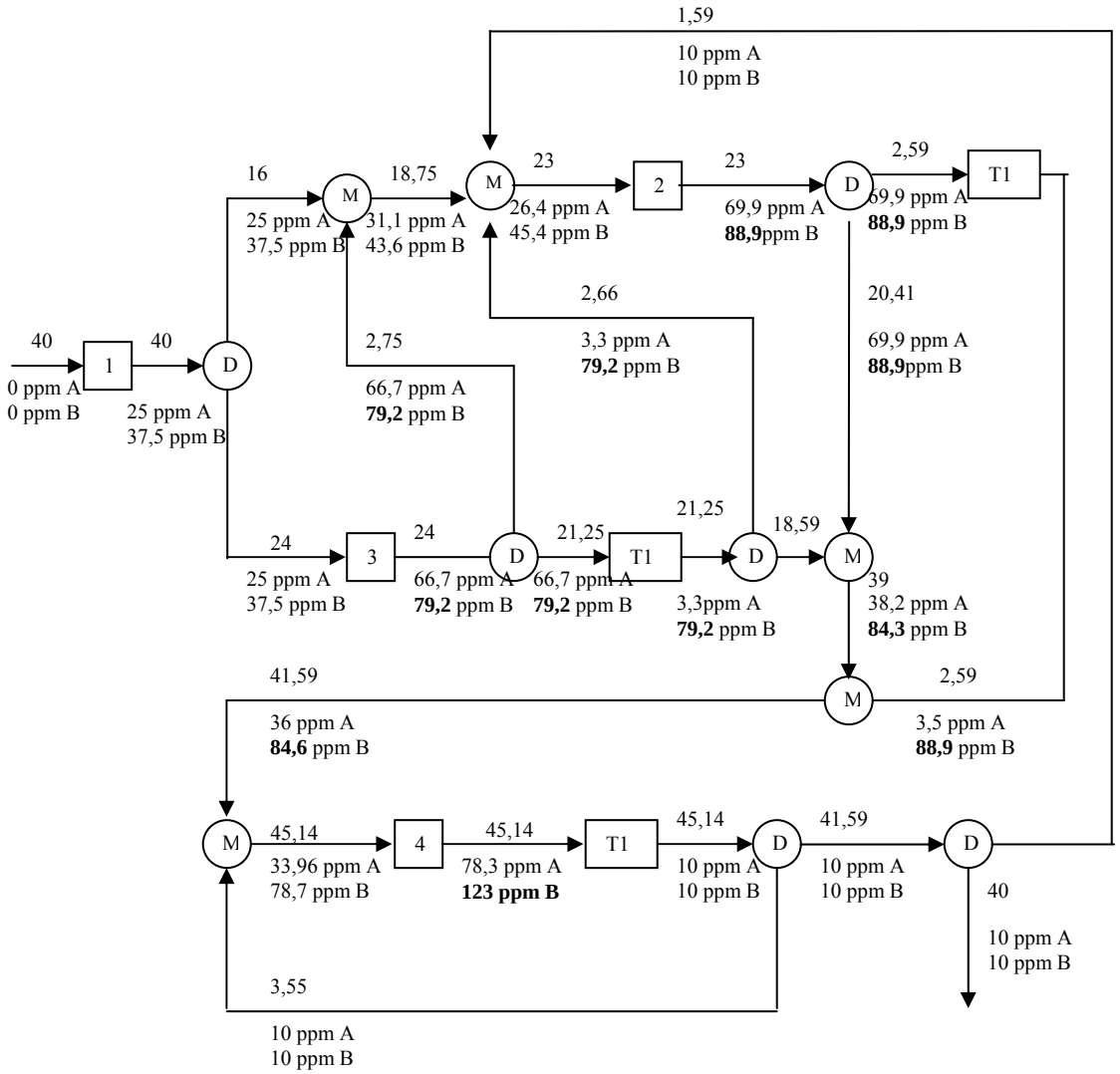


Figura AI 5.1.3c – Fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para planta

Passo 5: Na Figura AI 5.1.3a, as concentrações máximas de entrada e saída do contaminante B na operação 4 foram violadas, então é necessário incluir um regenerador para B ou aumentar a vazão de água limpa.

Nas Figuras AI5.1.3b e AI5.1.3c as concentrações máximas do contaminante B foram violadas nas operações 2, 3 e 4.

Passo 6: A Figura AI5.1.4a mostra o fluxograma para regeneração e reuso com ajuste das concentrações do contaminante B.

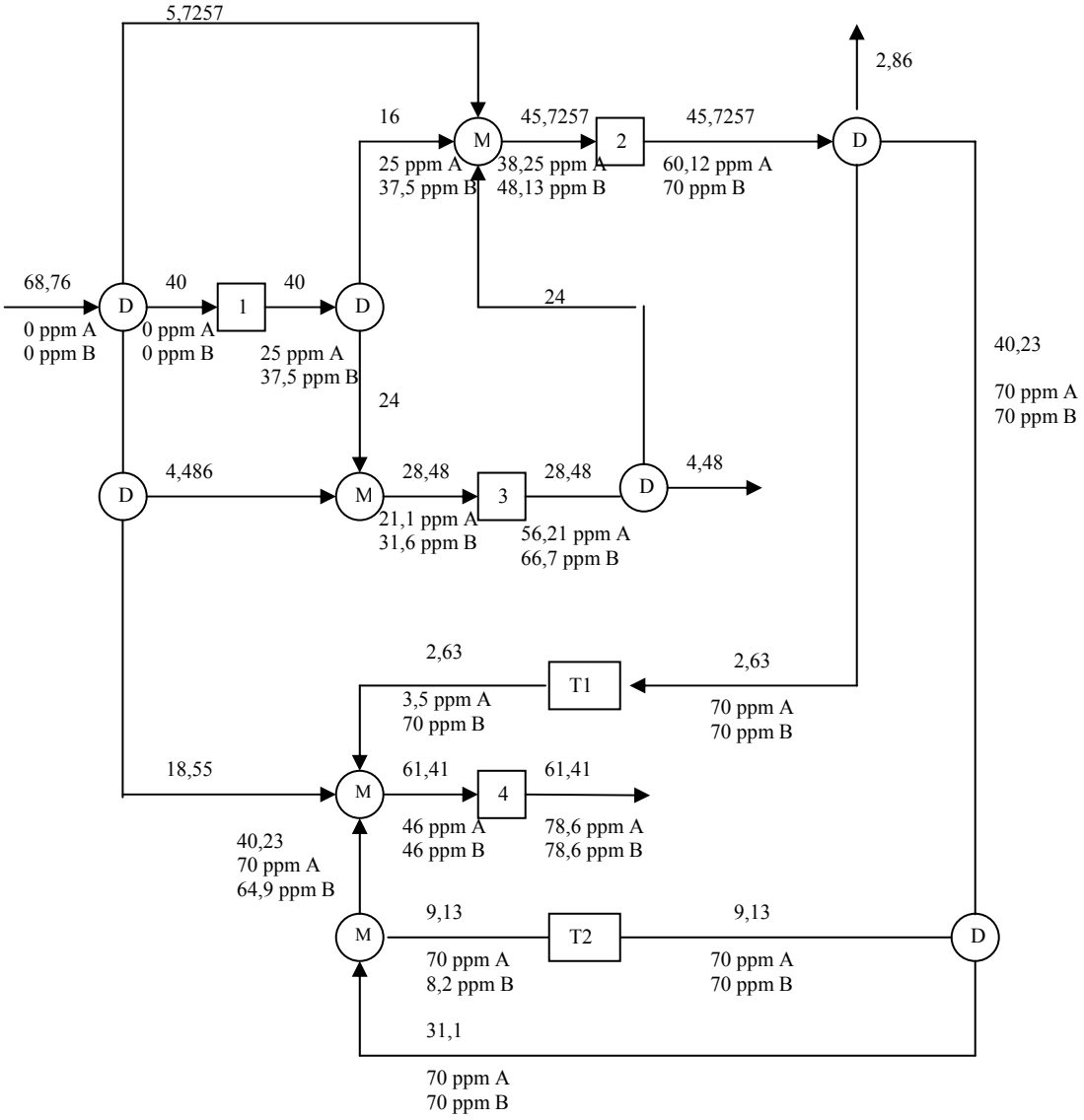


Figura AI 5.1.4a – Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste das vazões

A Figura AI5.1.4b mostra o fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste das concentrações para o contaminante B.

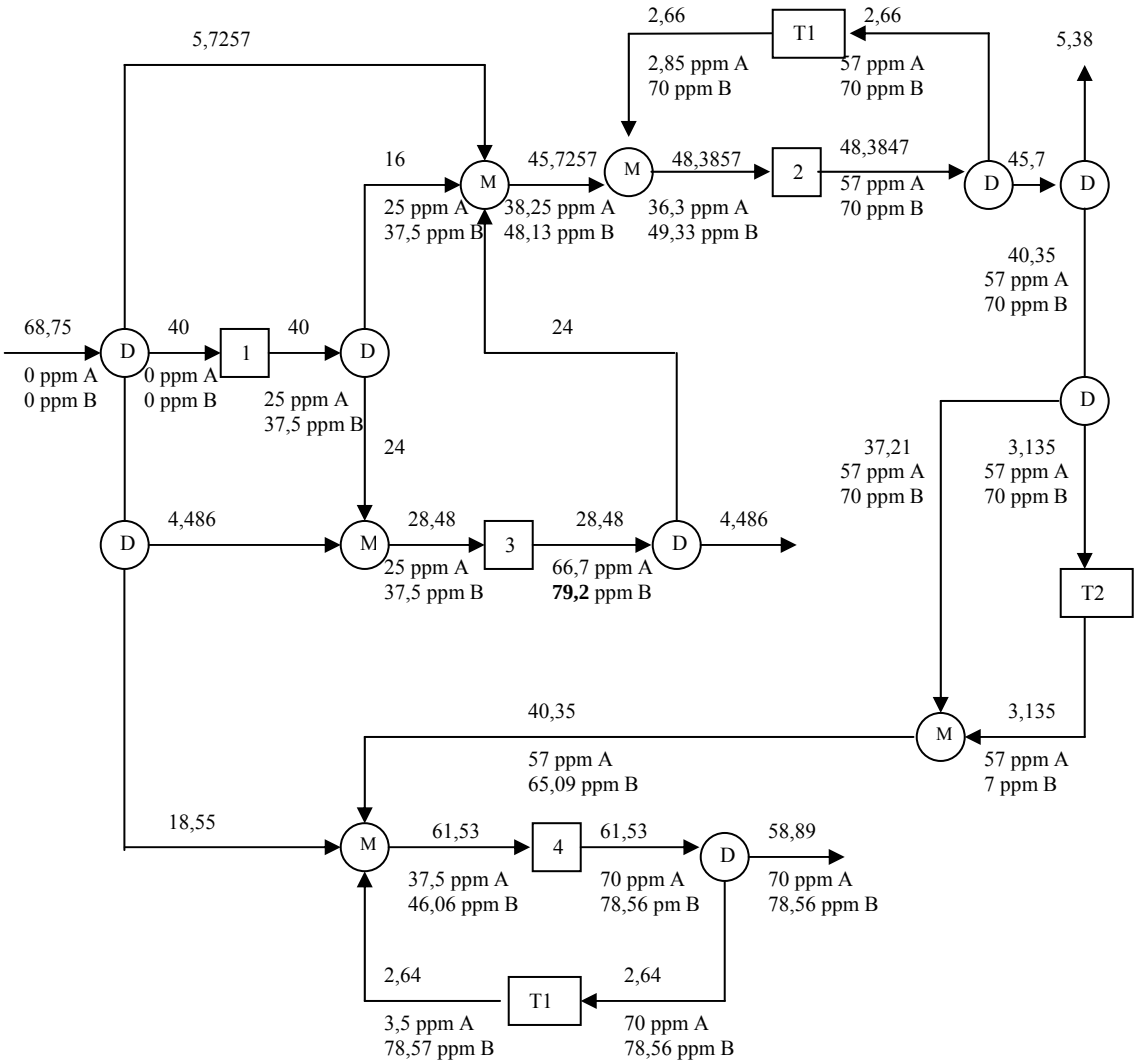


Figura AI 5.1.4b – Fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste das vazões

A Figura AI 5.1.4c mostra o fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final com ajuste das concentrações para o contaminante B.

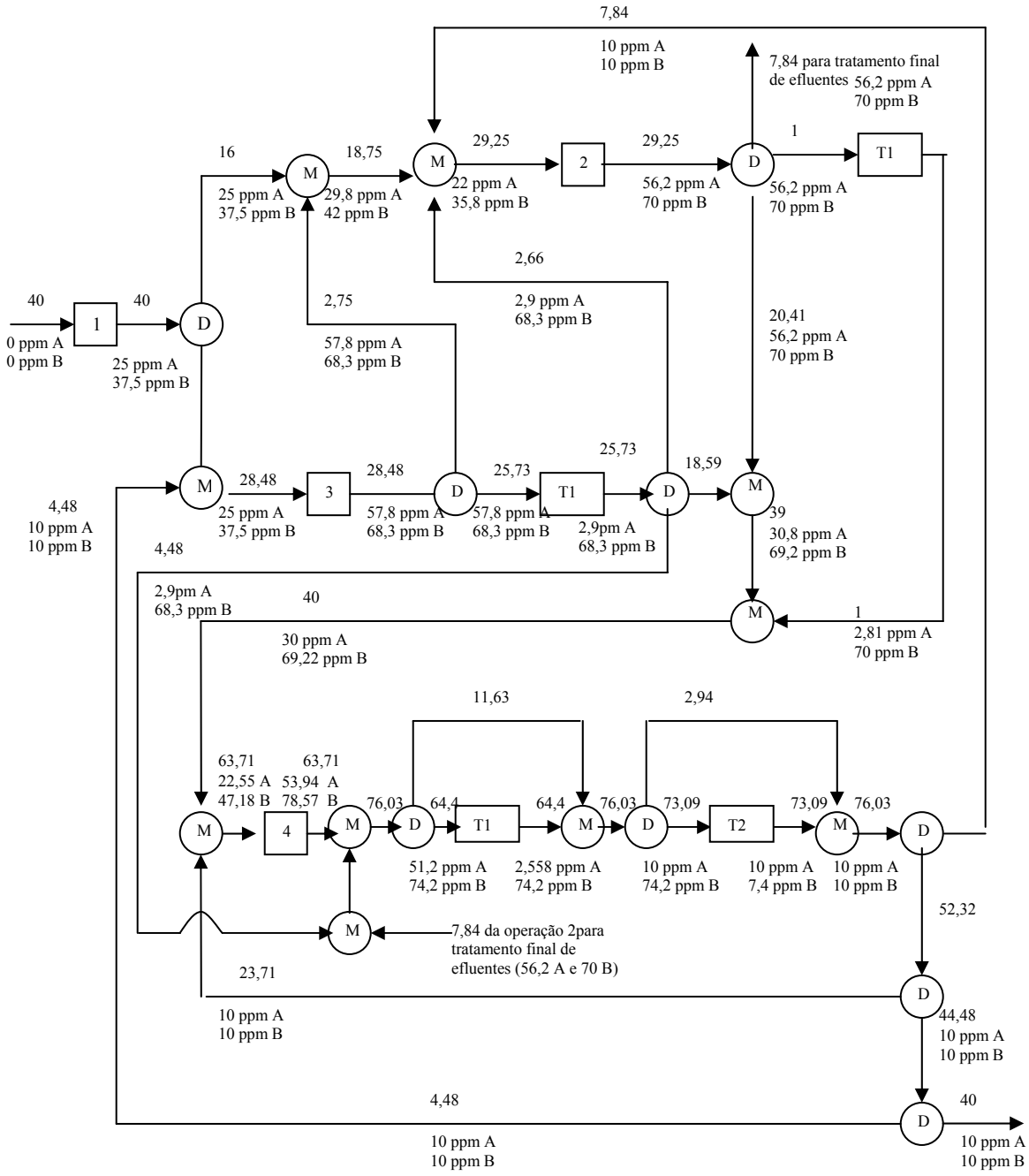


Figura AI 5.1.4c – Fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para planta com ajuste das concentrações para o contaminante B.

A Tabela AI5.1.3 mostra os resultados da avaliação econômica para regeneração e reuso e regeneração e reciclo, conforme dados da Tabela AI5.1.1.

Tabela AI5.1.3 – Resultados da avaliação econômica

opção	F_w (t/h)	C_w ($/a)	CT1 ($/a)	CT2 ($/a)	C_{Total} ($/a)
Regeneração e reuso	68,76	550080	24345,81	6414,528	580840,3
regeneração e reciclo	68,75	550000	47798,86	2971,77	600770,6
Regeneração e reuso com reciclo do efluente final	40	320.000	777.857	29.332	1.127.188

O custo anual total da Figura AI5.1.4c é maior que o encontrado por Karuppiah e Grossmann (2006) cujo resultado foi de 874.057,37$/a. Entretanto o algoritmo demonstrou a possibilidade de realizar a síntese do sistema de regeneração diferenciada dos contaminantes e tratamento final de efluentes simultaneamente utilizando DFA.

A Tabela AI5.1.4 apresenta o resultado da avaliação econômica em custo de investimento e custo operacional.

Na síntese do fluxograma para regeneração e reuso e regeneração e/ou reciclo não foi considerada a concentração de saída de 10ppm A e 10ppmB no efluente final da planta, ou seja, não foi realizada a síntese do sistema de tratamento final de efluentes. Na opção de regeneração e reuso com reciclo do efluente final foi realizada a síntese do sistema de tratamento final de efluentes.

A opção de regeneração e reuso apresentou menor custo anual total que a regeneração e reciclo. A vazão de água consumida é igual, mas o custo com regeneração é maior para o reciclo (8,4 t/h). A vazão de água regenerada é maior para o reuso (11,76 t/h), sendo a maior parte regenerada no tratamento T2.

A opção de regeneração e reuso com reciclo do efluente final apresentou o menor custo anual total. A vazão regenerada (164,2 t/h) contribuiu para reduzir o consumo com água limpa (40 t/h). O custo anual total considerando regeneração e reuso com reciclo do efluente final foi 57,6% menor que o resultado de Karuppiah e Grossmann (2006) cujo resultado foi de 874.057,37 $/a.

Tabela AI5.1.4 - Resultados da avaliação econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso	Regeneração e reciclo	Regeneração e reuso com reciclo do efluente final da planta
Vazão (t/h)	220	63,6	68,76 / 11,8	68,75 / 8,4	40 / 164,2
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	1.760.000	508.800	550.080	550.000	320.000
Custo investimento total amortizado	---	---	11.206	9451	38.720
Custo operacional total	1.760.000	508.800	571.609	592.568	332.163
Custo anual total	1.760.000	508.800	582.815	602.019	370.883
Custo tratamento final de linha	----	----	---	---	44.663
Custo anual total sem tratamento final de linha	1.760.000	508.800	---	---	326.220

AI5.2 Algoritmo DFA com Regeneração Diferenciada – Múltiplos Contaminantes e Concentração de Entrada Mínima (CEM) para Mínima Vazão de Água Limpa

Karuppiah e Grossmann (2006) buscam a síntese simultânea do sistema de tratamento final de efluentes e tratamento dentro da planta (regeneração) com objetivo de minimizar o custo anual total com água limpa.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta no capítulo 2, item 2.4.2.2, será resolvido o exemplo 3 do trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006), envolvendo dois contaminantes, quatro operações e duas técnicas de tratamento. Os dados da Tabela AI 5.1

apresentada no item 5.1 mostra os dados referentes à vazão e as concentrações de entrada e saída máxima em cada operação.

Passo 1: O contaminante A é o referência porque tem o maior valor de $\Delta CR_{j,}$ conforme Eq. (2.9). Não é necessário ajustar as concentrações máximas de entrada e saída.

Passo 2: Construir DFA para máximo reúso para determinar a concentração *pinch* e selecionar as correntes para o processo de regeneração, conforme mostra Figura AI 5.1.1. no passo 2 do item 5.1.

O DFA da Figura AI 5.1.1 não apresenta concentração *pinch*. A corrente da operação 1 pode ser reutilizada nas operações 2, 3 e 4 sem regeneração. A operação 3 também pode ser reutilizada nas operações 2 e 4 com ou sem regeneração. A corrente da operação 4 estará disponível apenas para regeneração.

Passo 3: A menor concentração de entrada máxima das operações é de 50 ppm (C_o). A concentração de saída do regenerador é igual a menor concentração de entrada nas operações (Co), 50 ppm. As Figuras AI 5.2.1a e AI5.2.1b mostram DFA para regeneração diferenciada e reúso e regeneração diferencia da e reciclo das correntes de efluentes.

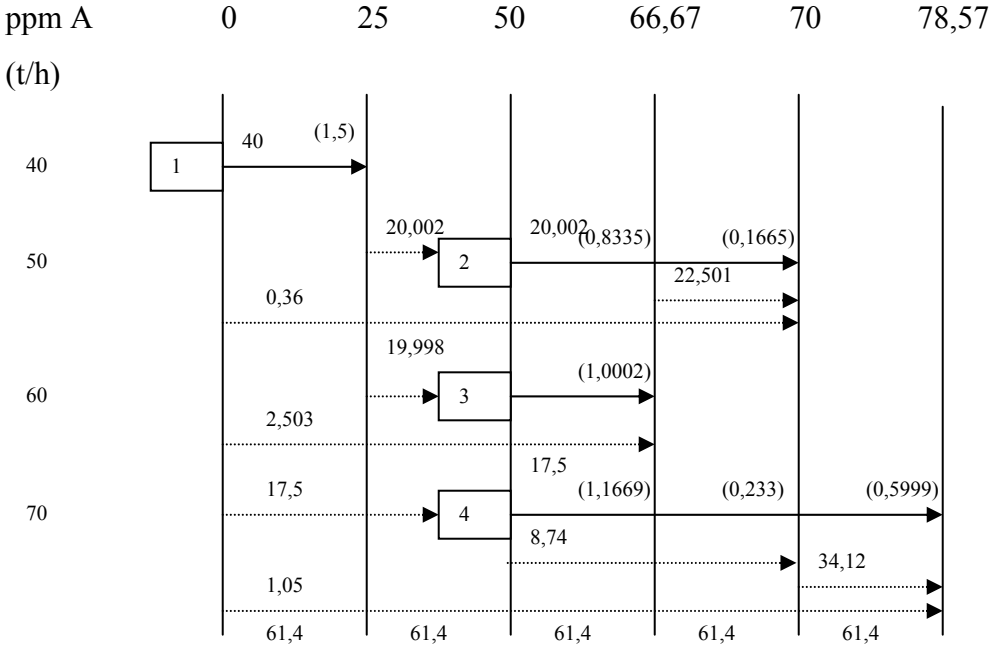


Figura AI 5.2.1a – DFA regeneração e reúso

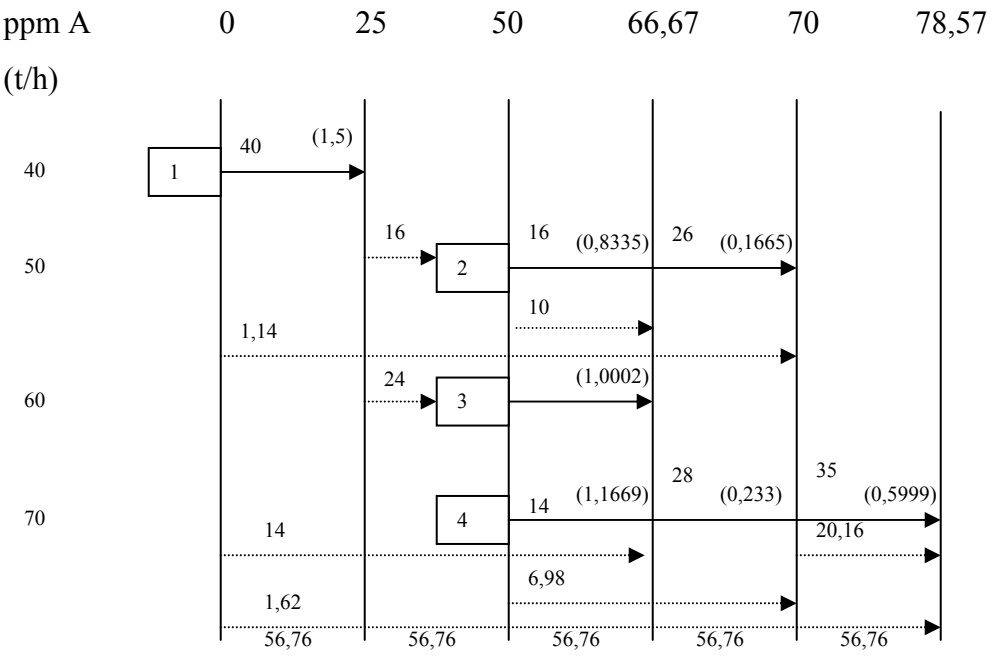


Figura AI 5.2.1b – DFA regeneração e reúso

Na Figura AI 5.2.1a a meta de consumo de fonte externa de água é de 61,4 t/h e a vazão de água regenerada de 8,74 t/h. Na Figura AI 5.2.1b a meta de consumo de água é de 56,76 t/h e a vazão de água regenerada de 17 t/h. No último intervalo da Figura AI5.2.1b pode-se substituir 20,16 t/h de reuso da operação 2 na 4 mais 1,62 t/h de água limpa por 10,5 t/h de água regenerada da operação 2 com concentração de 50 ppm conforme mostra a Figura AI5.2.1c.

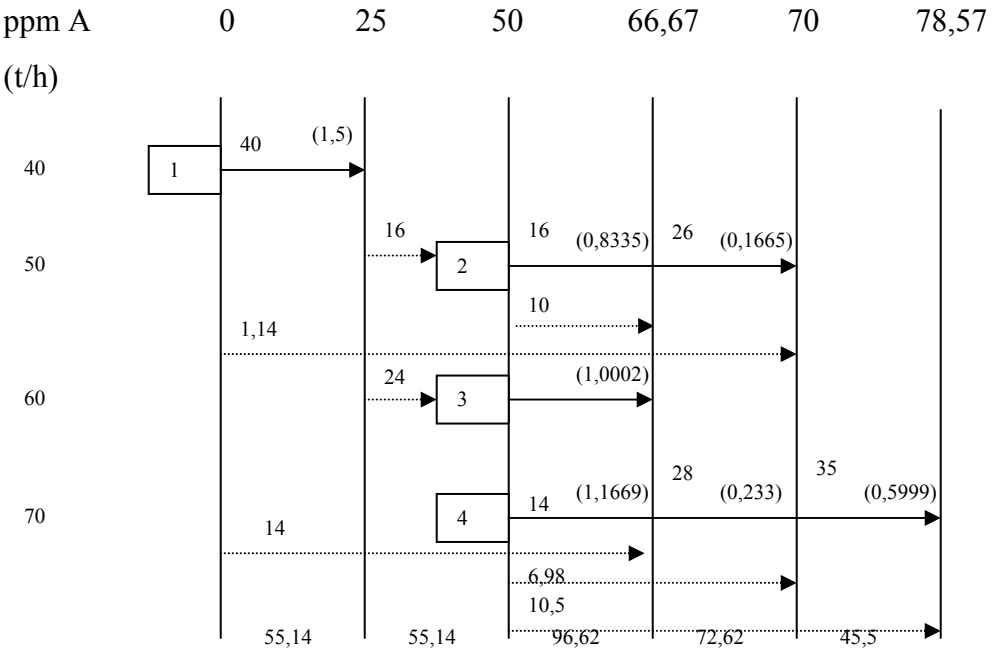


Figura AI 5.2.1c – DFA regeneração e reúso

A Figura AI 5.2.1d mostra o DFA para regeneração diferenciada e reciclo.

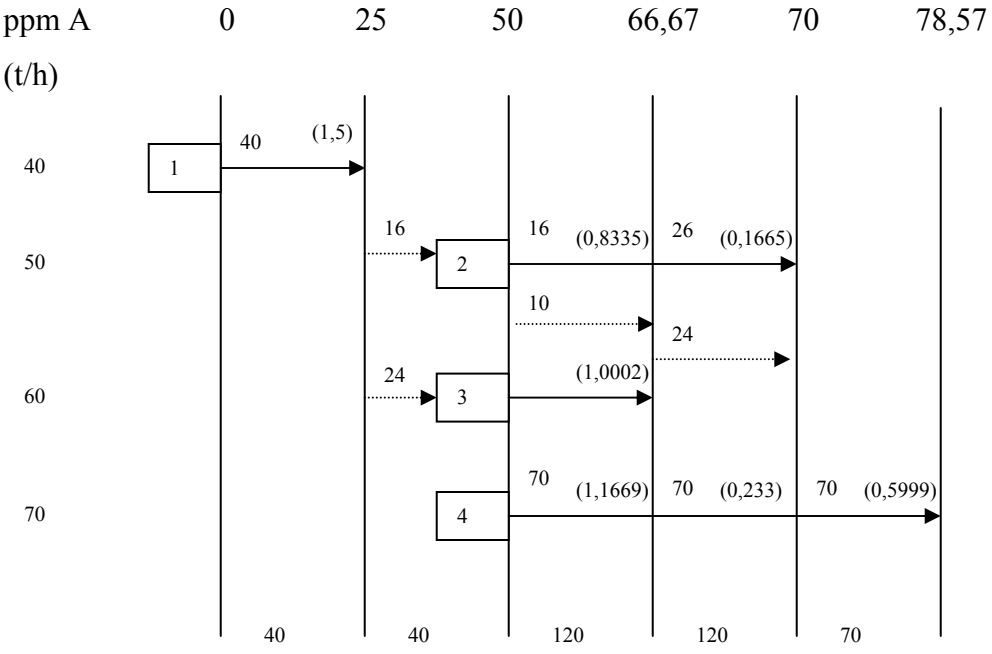


Figura AI 5.2.1.d – DFA para regeneração e reciclo

Passo 4: Síntese do fluxograma com regeneração diferenciada e reúso para o contaminante de referência A. O balanço de massa do contaminante B é realizado com base no fluxograma gerado para o contaminante de referência (A) conforme mostram as Figuras AI 5.2.2a e AI 5.2.2b e AI5.2.2c para regeneração e reuso e Figura AI5.2.2d para regeneração e reciclo.

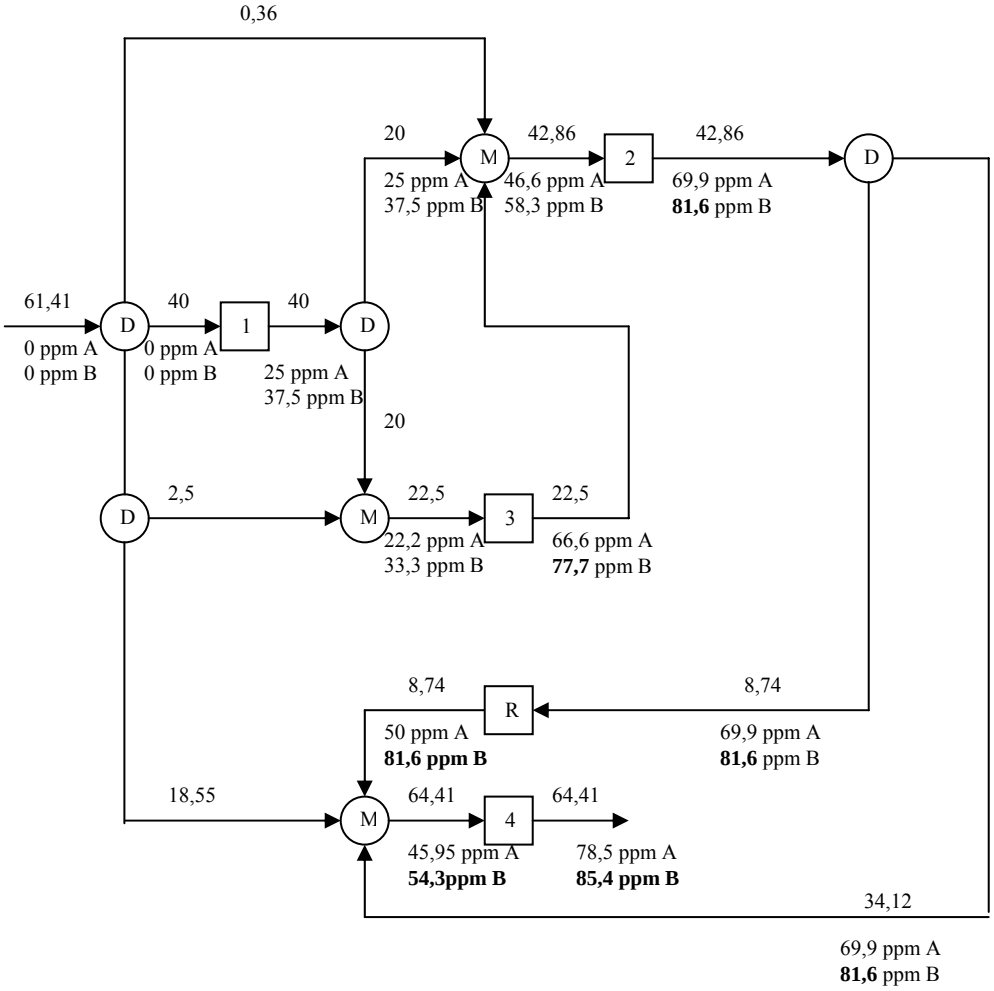


Figura AI 5.2.2a – Fluxograma para regeneração e reuso

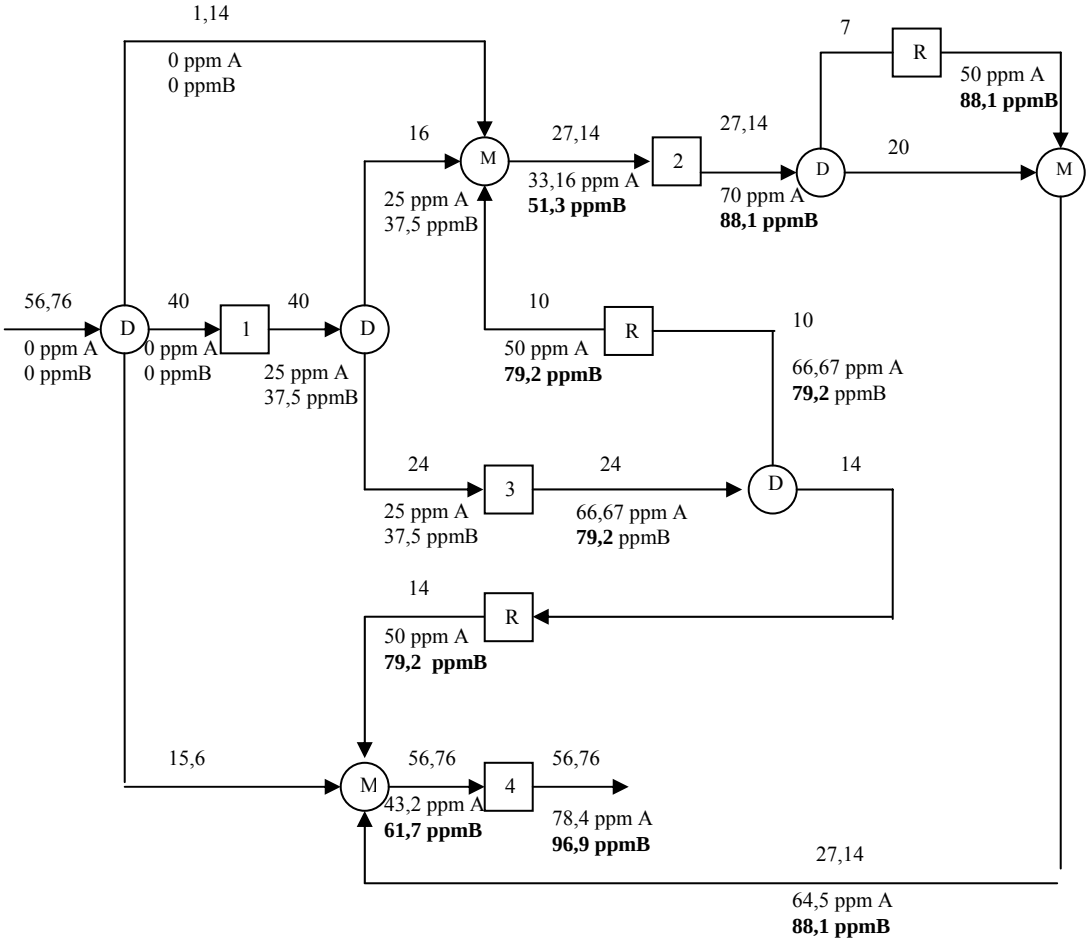


Figura AI 5.2.2b – Fluxograma para regeneração e reuso

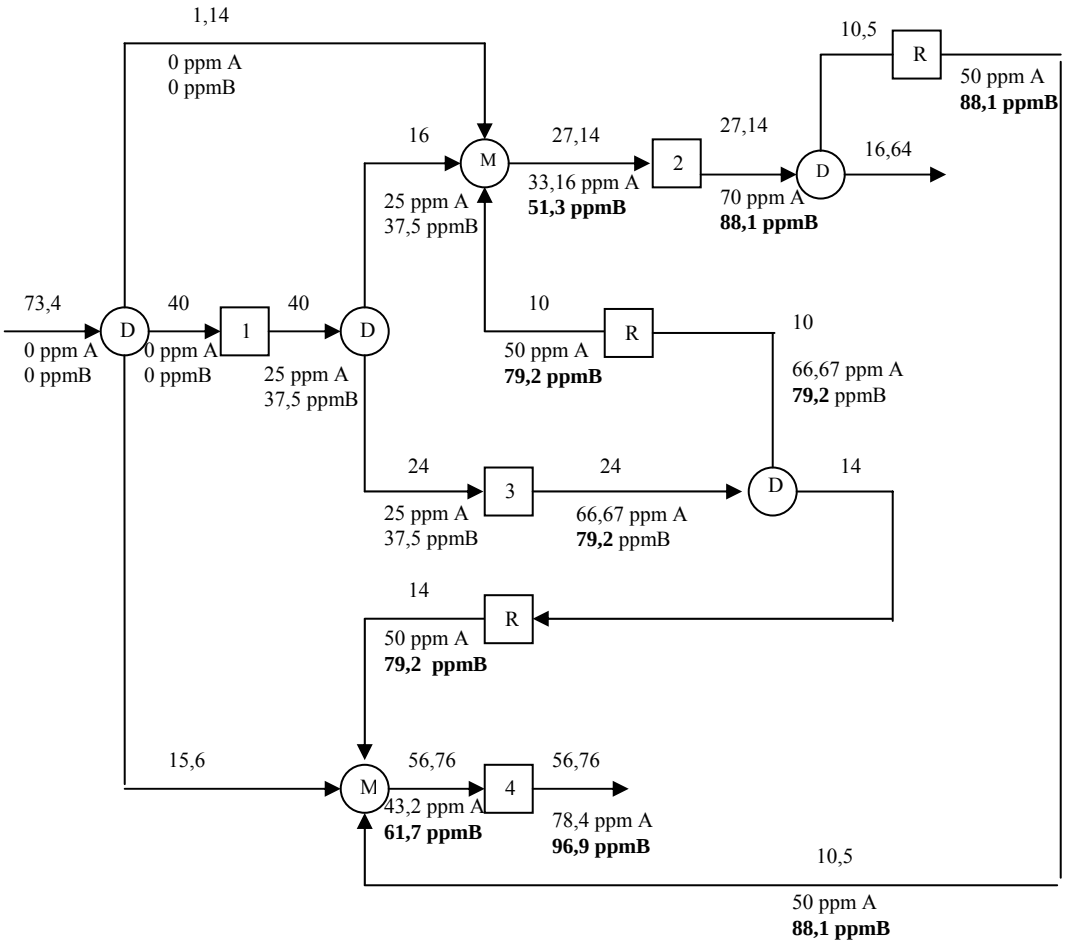


Figura AI 5.2.2c – Fluxograma para regeneração e reuso

A Figura AI 9.3c mostra o fluxograma para regeneração diferenciada e reciclo.

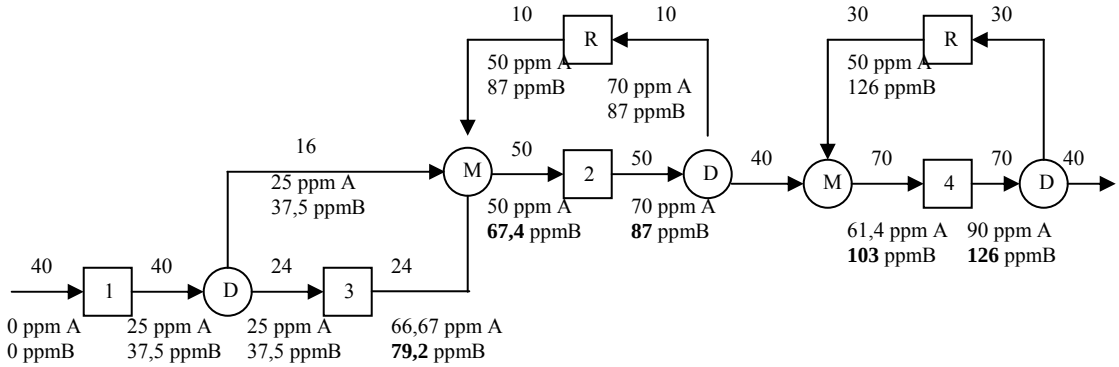


Figura AI 5.2.2.d – Fluxograma para regeneração e reciclo

Passo 5:

Na Figura AI5.2.2a, a concentração máxima de B foi violada na saída das operações 2, 3 e 4 e na entrada da operação 4.

Na Figura AI5.2.2b, a concentração máxima de B foi violada nas operações 2, 3 e 4 e na entrada da operação 4.

Na Figura AI5.2.2d, as concentrações máximas do contaminante B foram violadas nas operações 2, 3 e 4.

A concentração do contaminante B deve ser ajustada com a inclusão de um novo regenerador ou através do aumento da vazão de água.

Passo 6: Os fluxogramas das Figuras AI5.2.3a, AI5.2.3b, AI5.2.3c e AI5.2.3d apresentam os resultados com ajuste da concentração do contaminante B.

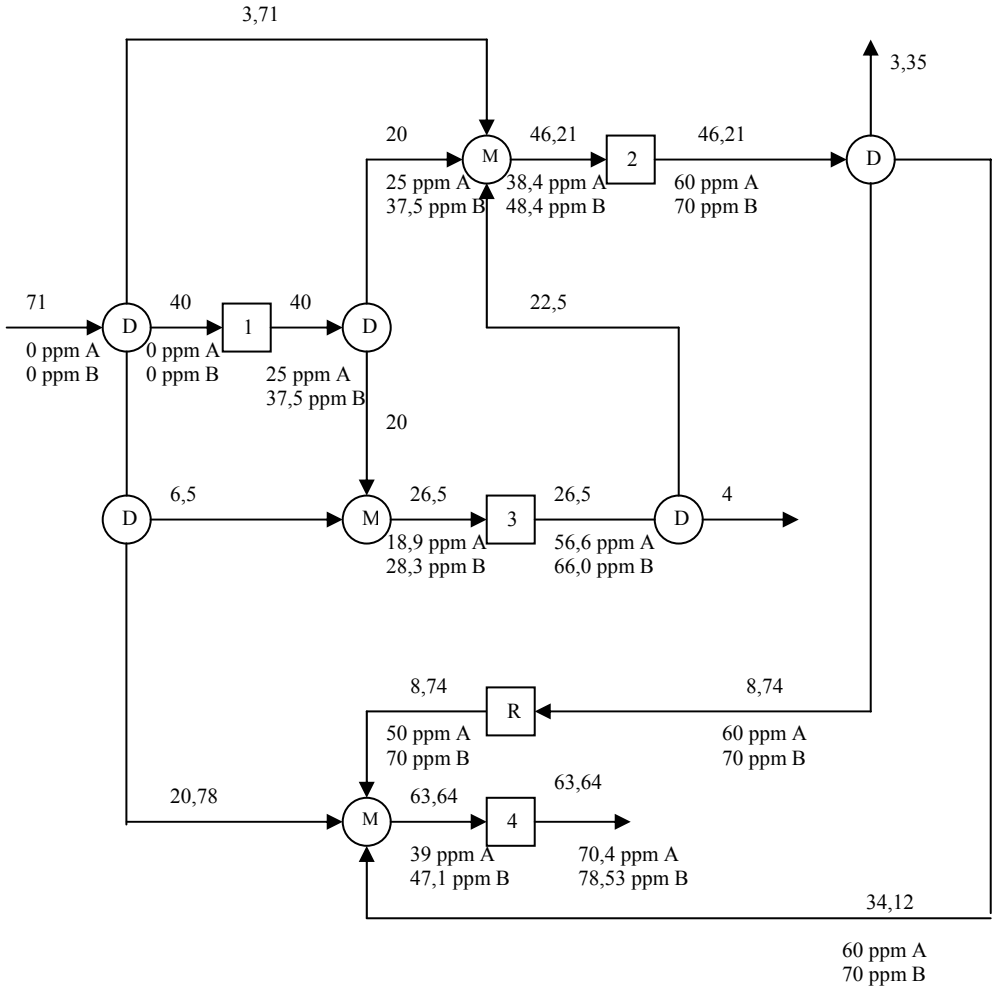


Figura AI 5.2.3a – Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de vazões

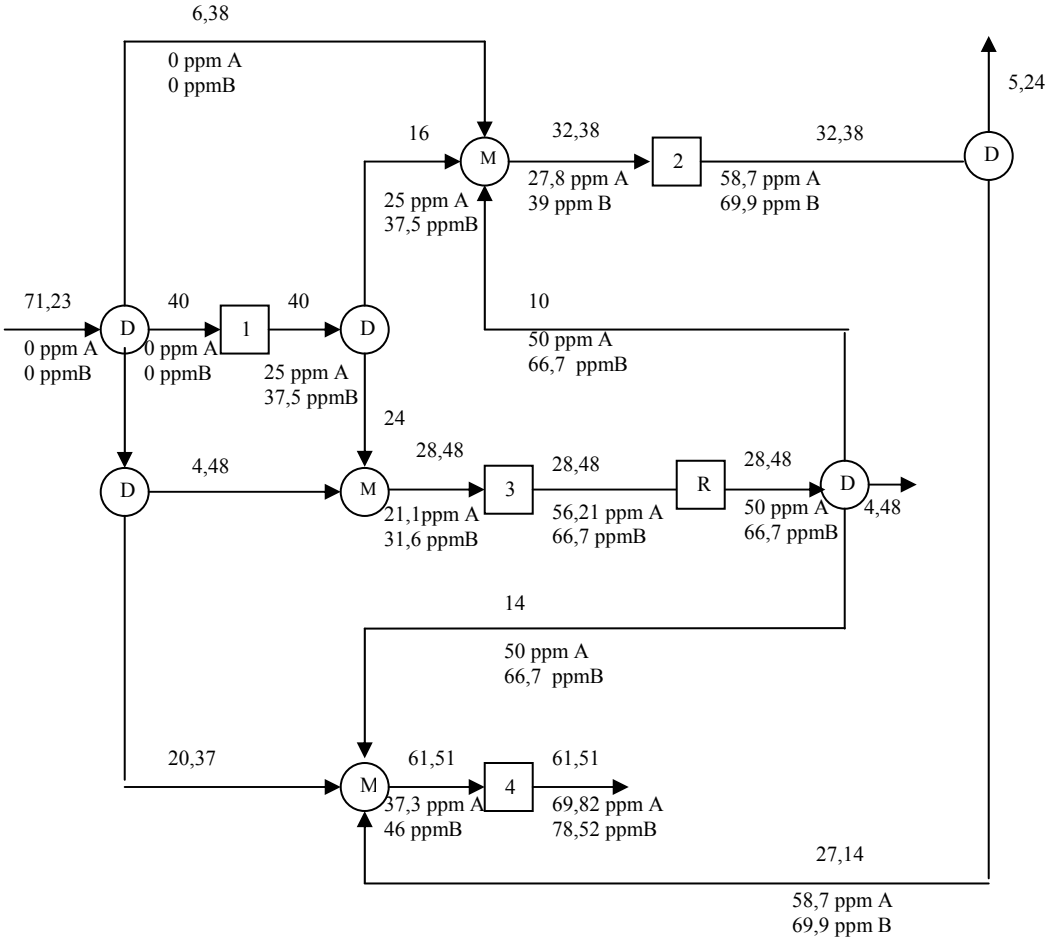


Figura AI 5.2.3b – Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de vazões

A Figura AI5.2.3c mostra a terceira opção para regeneração e reuso.

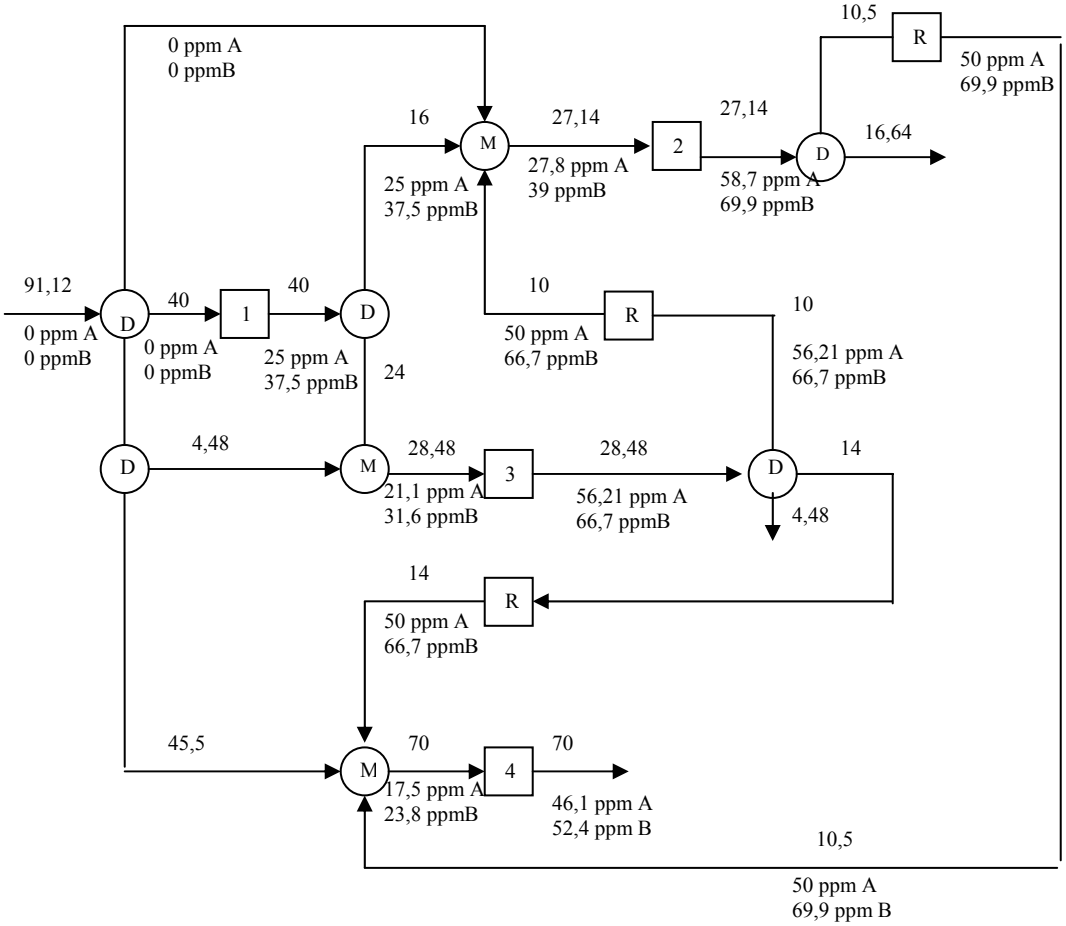


Figura AI5.2.3c – Fluxograma com regeneração e reuso com ajuste de vazões

A Figura AI 5.2.3d mostra o fluxograma para regeneração diferenciada e reciclo com ajuste das concentrações.

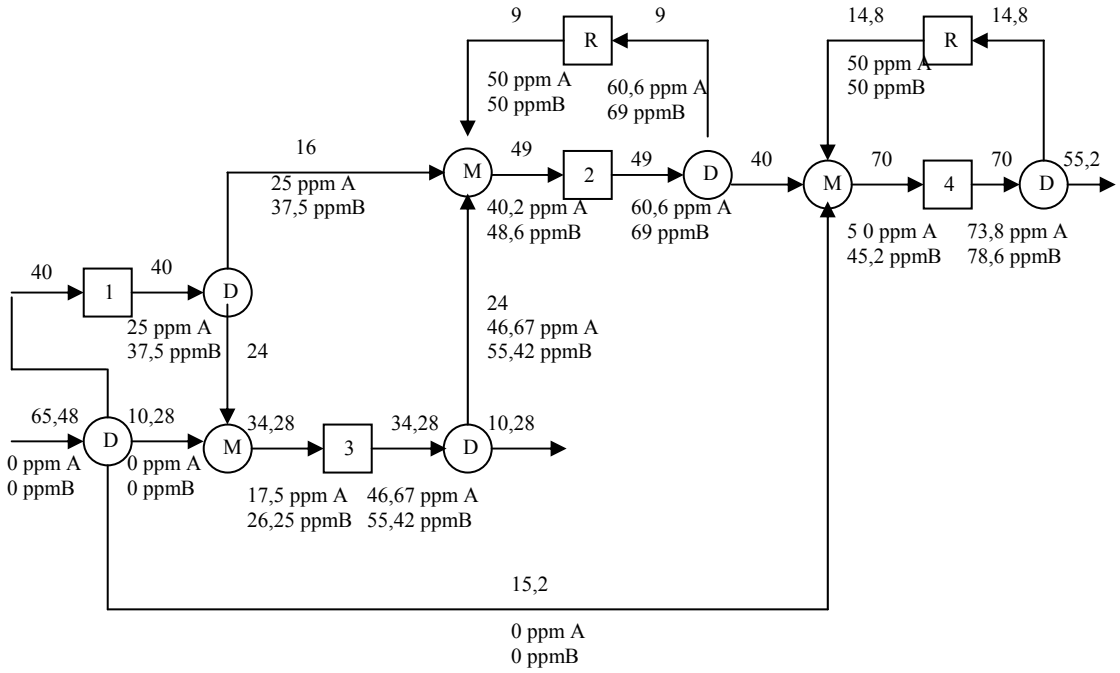


Figura AI 5.2.3d – Fluxograma para regeneração e reciclo com ajuste de concentrações

Nos fluxogramas das Figuras AI5.2.3a, AI5.2.3b, AI5.2.3c, AI5.2.3d são calculadas as eficiências dos regeneradores para todos os contaminantes.

A Tabela AI5.2.1 mostra a meta de eficiência para os regeneradores dos fluxogramas das Figuras AI5.2.3a, AI5.2.3b, AI5.2.3c, AI5.2.3d.

Tabela AI 5.2.1 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes para regeneração e reuso

Fluxograma	Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
Figura AI5.2.3a (Regeneração e reuso)	A	2	16,7	8,74
	B	2	57,1	8,74
Figura AI5.2.3c	A	3	11	24
	B	2	14,8	10,5
Figura AI5.2.3b (Regeneração e reuso)	A	3	11	24
Figura AI5.2.3d (Regeneração e reciclo)	A	2	17,5	9
	B	2	27,5	9
	A	4	32,2	14,8
	B	4	36,4	14,8

Passo 7: Não é possível identificar as técnicas de tratamento viáveis nas Tabelas 2.3 e 2.4 porque os contaminantes não estão identificados, sendo apresentados como contaminante A e contaminante B. As técnicas de tratamento viáveis em Karuppiah e Grossmann (2006) são apresentadas na Tabela AI 5.2.2.

Tabela AI 5.2.2 – Tratamentos para os contaminantes A e B e respectivas eficiências

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0	0,90	12600	0,0067	0,7

Passo 8: A eficiência das técnicas de tratamento viáveis em Karuppiah e Grossmann (2006) para os contaminantes A e B apresentam eficiência superior às metas estimadas nos fluxogramas.

As Figuras AI 5.2.4a, AI5.2.4b e AI5.2.4c e AI5.2.4d mostram os fluxogramas utilizando as técnicas de tratamento T1 e T2.

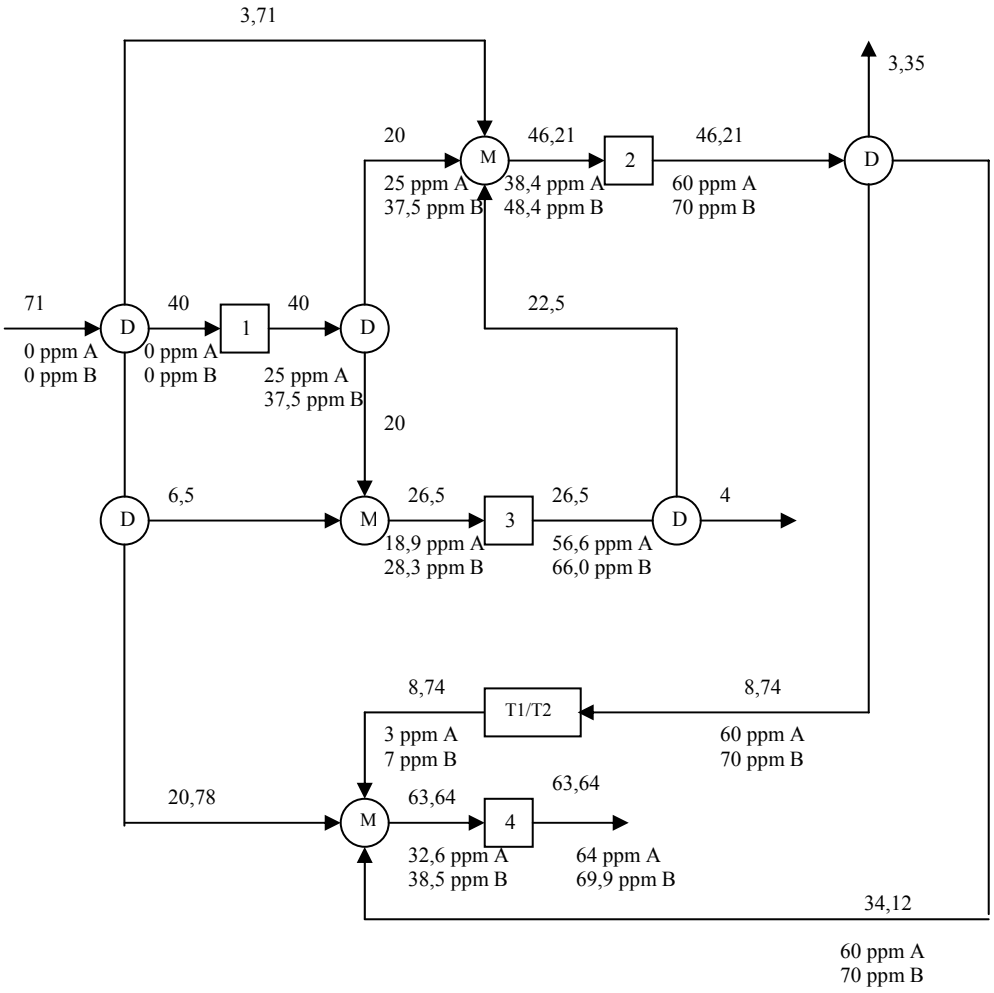


Figura AI 5.2.4a – Fluxograma para regeneração e reuso com regeneradores

Observe que com a regeneração de 95% de A e 90% B, as concentrações de A e B na entrada e saída da operação 4 não atingiram os valores máximos.

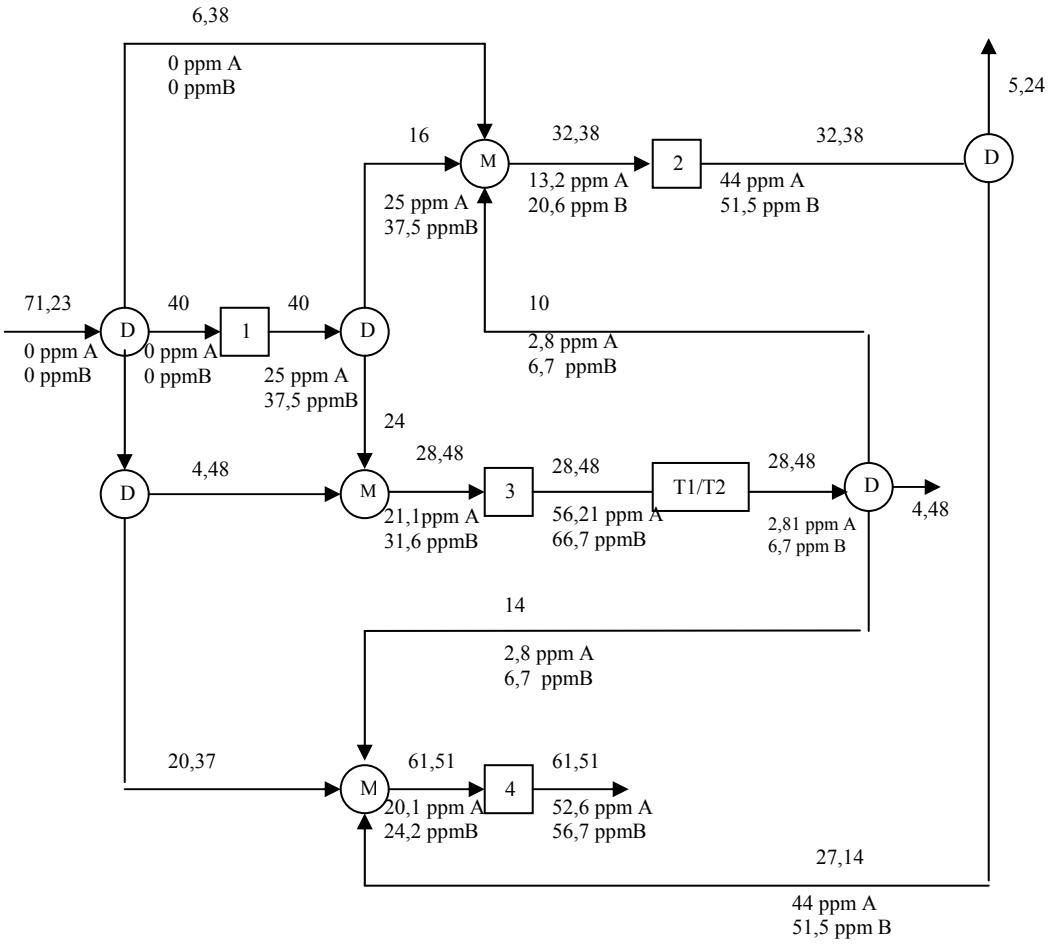


Figura AI 5.2.4b – Fluxograma para regeneração e reuso com regeneradores

Observe que com a regeneração de 95% de A e 90% B, as concentrações de A e B na entrada e saída das operações 2 e 4 não atingiram os valores máximos.

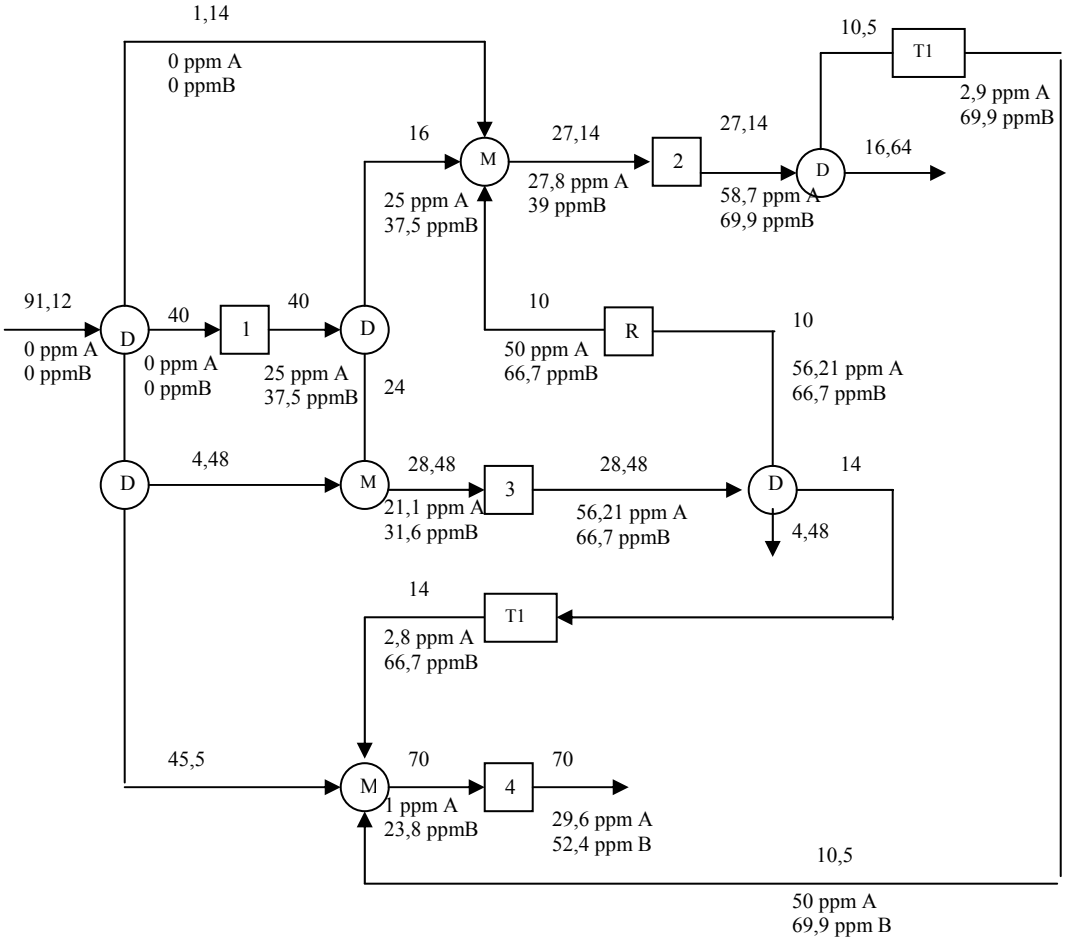


Figura 5.2.4c – Fluxograma com regeneração e reuso com regeneradores

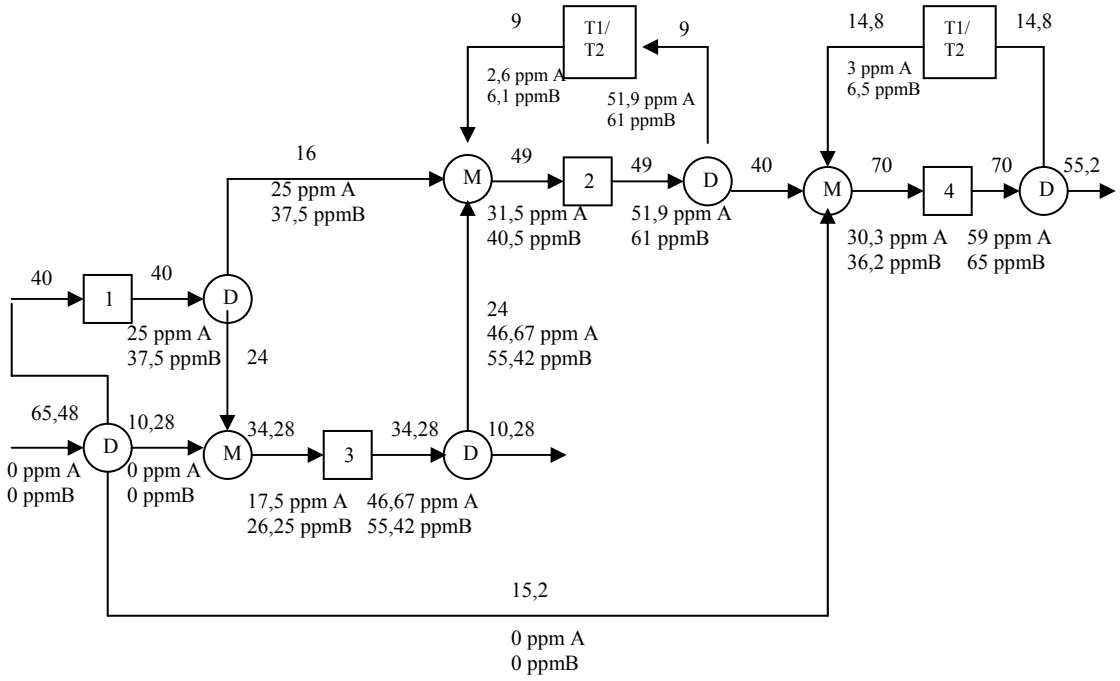


Figura AI 5.2.4d – Fluxograma para regeneração e reciclo com regeneradores

Observe que com a regeneração de 95% de A e 90% B, as concentrações de A e B na entrada e saída das operações 2 e 4 não atingiram os valores máximos.

A Tabela AI5.2.3 mostra o resultado da avaliação econômica dos fluxogramas.

Tabela AI5.2.3 – Resultados da Avaliação Econômica

	Consumo base	Máximo reúso	Regeneração e reuso Fig 9.5a	Regeneração e reuso Fig 9.5b	Regeneração e reuso Fig 9.5b1	Regeneração e reciclo Fig 9.5c
Vazão (t/h)	220	63,6	71 / 17,5	71,2 / 57	91 / 24,5	65,5 / 23,8
Concentração fonte (ppm)	0	0	0	0	0	0
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo água 0 ppm	1.760.000	508.800	568.000	569.840	728.800	523.840
Custo total investimento amortizado	---	---	77.446	94.838	95.613	93.584
Custo total operacional	1.760.000	508.800	1.210.194	1.372.864	1.658.483	1.242.865
Custo anual total	1.760.000	508.800	1.287.640	1.467.703	1.754.096	1.336.450
Custo tratamento final de linha	----	----	635.842	637.839	809.927	587.859
Custo anual total sem tratamento final de linha	1.760.000	508.800	651.798	829.863	944.189	748.591

A opção para regeneração e reuso da Figura AI5.2.4a apresenta o menor custo anual total. A vazão de consumo de água limpa (71 t/h) é igual à da Figura AI5.2.4b e a vazão de água regenerada (17,5t/h) é menor que a da Figura AI5.2.4b (57t/h). Na Figura AI5.2.4a foram utilizados os dois regeneradores T1 e T2 e na Figura AI5.2.4b foi utilizado o regenerador T1 o qual apresenta mais custo de investimento que o regenerador T2. Na Figura AI5.2.4c a vazão de consumo de água limpa é maior(91 t/h) e vazão de água regenerada de 24, 5t/h através T1. A regeneração e reciclo tem maior custo anual total que a Figura AI 5.2.4a para regeneração e reuso, embora a consumo de água seja menor (65,5 t/h) e a vazão de água regenerada é maior (23,8 t/h). Ou seja, a vazão de água regenerada para

reciclo não reduz o custo operacional com água limpa. O custo da utilidade limpa é maior que o encontrado em exemplos da literatura, 1$/t.

A regeneração com reuso e reciclo do efluente final da planta através CEM não utiliza água regenerada a 50 ppm A. O efluente final com 10ppm A e 10 ppm B está sempre disponível e com concentração de contaminante menor que a concentração de entrada mínima, conforme mostram as Figuras AI5.2.4 e AI5.2.5 e AI5.2.6.

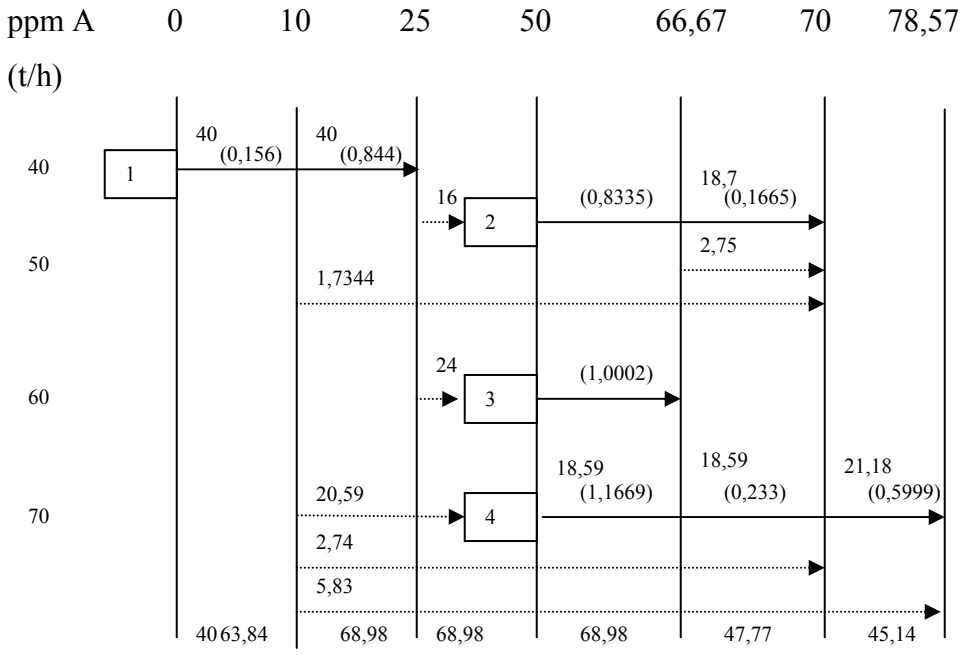


Figura AI 5.2.4 – DFA regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta

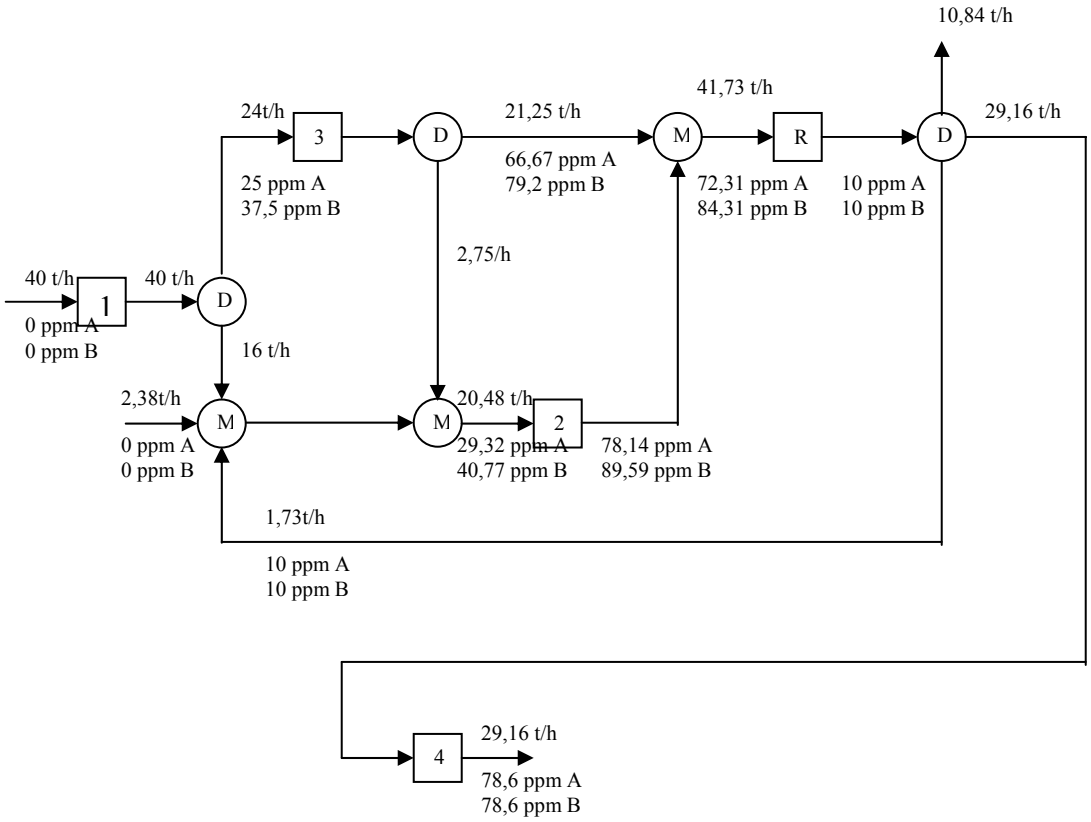


Figura AI 5.2.5 – Fluxograma regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta

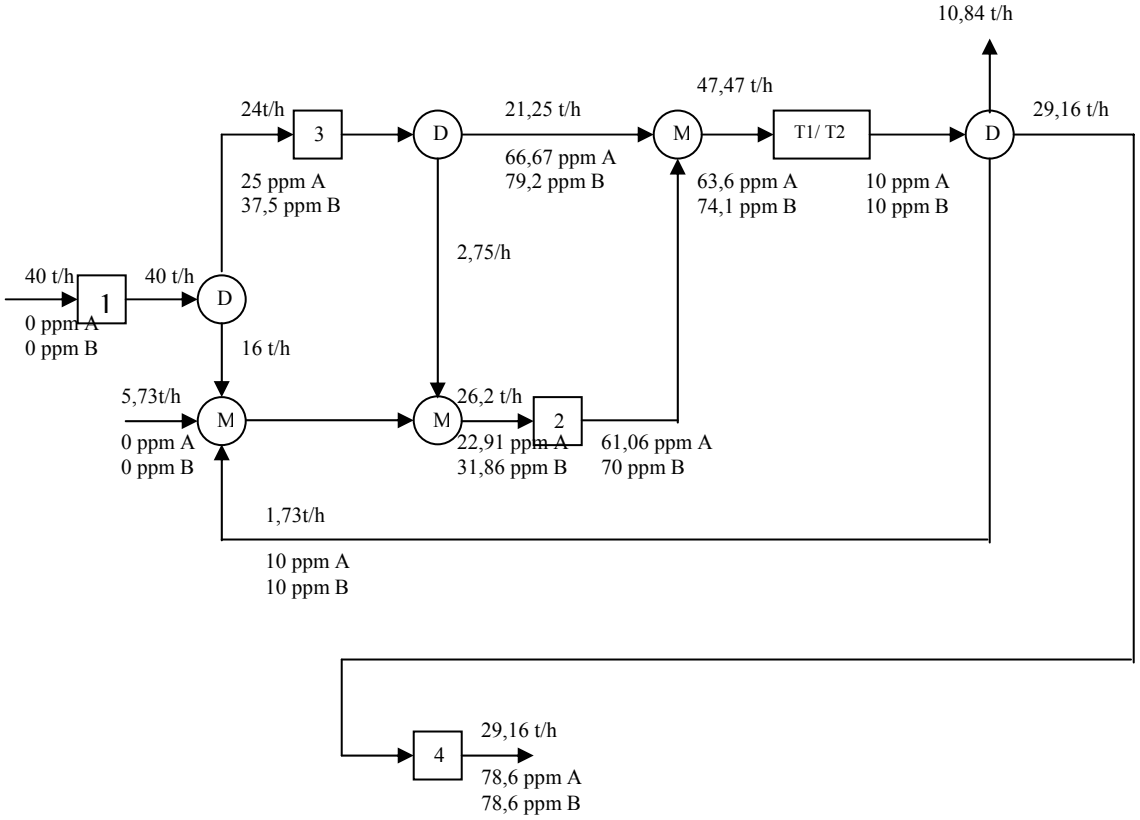


Figura AI 5.2.6 – Fluxograma para regeneração e reuso com reciclo do efluente final para a planta e concentrações ajustadas.

O resultado comparando com os dois algoritmos para o exemplo de Karuppiah e Grossmann (2006) é mostrado na Tabela AI 5.2.4.

Tabela AI5.2.4 – Comparação do resultado obtido pelos algoritmos propostos

Resultados Karuppiah e Grossmann (2006)	Algoritmo 2.4.2.1 (MTAC) Regeneração e reuso	Algoritmo 2.4.2.1 (MTAC) Regeneração e reciclo	Algoritmo 2.4.2.1 (MTAC) Regeneração e reuso com reciclo final	Algoritmo 2.4.2.2 (CEM) Regeneração e reuso	Algoritmo 2.4.2.2 (CEM) Regeneração e reciclo	Algoritmo 2.4.2.2 (CEM) Regeneração e reuso com reciclo final
Custo Anual Total ($/a)	582.815	602.019	370.883	1.287.640	1.336.450	791.964,40
Vazão 0 ppm (t/h)	68,8	40	40	71	65,5	45,7
Vazão tratada (t/h)	11,8	8,4	164,2	17,5	23,8	94,94
Técnicas tratamento	T1 e T2	T1, T2	T1,T1,T1/T2	T1/ T2	T1/T2 e T1/T2	T1/T2

Neste exemplo os resultados obtidos com o procedimento proposto no item 2.4.2.1 com base no critério de mínimo custo anual total (MTAC) apresentaram fluxogramas com menor custo anual total que o critério de síntese através de concentração de entrada mínima (CEM)

Neste exemplo a concentração de água regenerada através MTAC é de 3,9 ppm A, a qual é menor que a concentração do efluente final (10ppm A). Os tratamentos utilizados para regeneração e para tratamento final são os mesmos, a vazão regenerada foi maior 164,2 t/h e o consumo de água limpa foi menor (40t/h).

Anexo II

Exemplos de Síntese de sistemas de tratamento de efluentes

Neste capítulo são apresentados cinco exemplos com múltiplos contaminantes para demonstrar a aplicação do algoritmo proposto no item 3.2 do Capítulo 3 para síntese de sistemas de regeneração. O procedimento será aplicado para aos exemplos da literatura apresentados no capítulo 2 para os fluxogramas obtidos para regeneração e reúso através do algoritmo proposto no item 2.4.2.2 que se baseia no DFA com concentração de água regenerada igual a menor concentração de entrada das operações. As metas de eficiência especificadas naqueles fluxogramas serão utilizadas como um dos critérios para seleção das técnicas de tratamento para síntese do sistema de regeneração. Os contaminantes caracterizados têm suas propriedades químicas e físicas determinadas, as quais são utilizadas para selecionar e ordenar as técnicas de tratamento no sistema de regeneração.

AII 1: Exemplo 1 - Takama et al.; "Optimal Water Allocation in a Petroleum Refinery"**; Computers and Chemical Engineering, vol. 4, pp. 251 – 258.**

Para síntese do sistema de regeneração e reuso da Figura AII 1.1.3 a, apresentado no exemplo AI1 do Apêndice I, foram seguidos os passos do algoritmo proposto no item 3.2. O objetivo é identificar as técnicas de tratamento que atendam as metas de eficiência especificadas no fluxograma para síntese do sistema de regeneração de água. Este critério baseia-se na eficiência e nas características físicas, químicas e estruturais dos contaminantes para a seleção da técnica de tratamento. Quando ainda assim os critérios são atendidos por mais de uma técnica de tratamento, seleciona-se aquela com menor preço.

Passo 1: Análise e caracterização da corrente de efluente.

Os efluentes regenerados são provenientes do sistema de geração de vapor (operação 1) e dessalgação (operação 3) de uma refinaria. Três contaminantes foram identificados nas correntes: óleo, H_2S e sólidos suspensos (SS). O contaminante óleo será representado por um pseudo-componente, hexadecano ($C_{16}H_{34}$).

A Figura AII 1.1 reproduz a Figura AI1.1.3ª para opção de regeneração e reuso no Apêndice AI1.

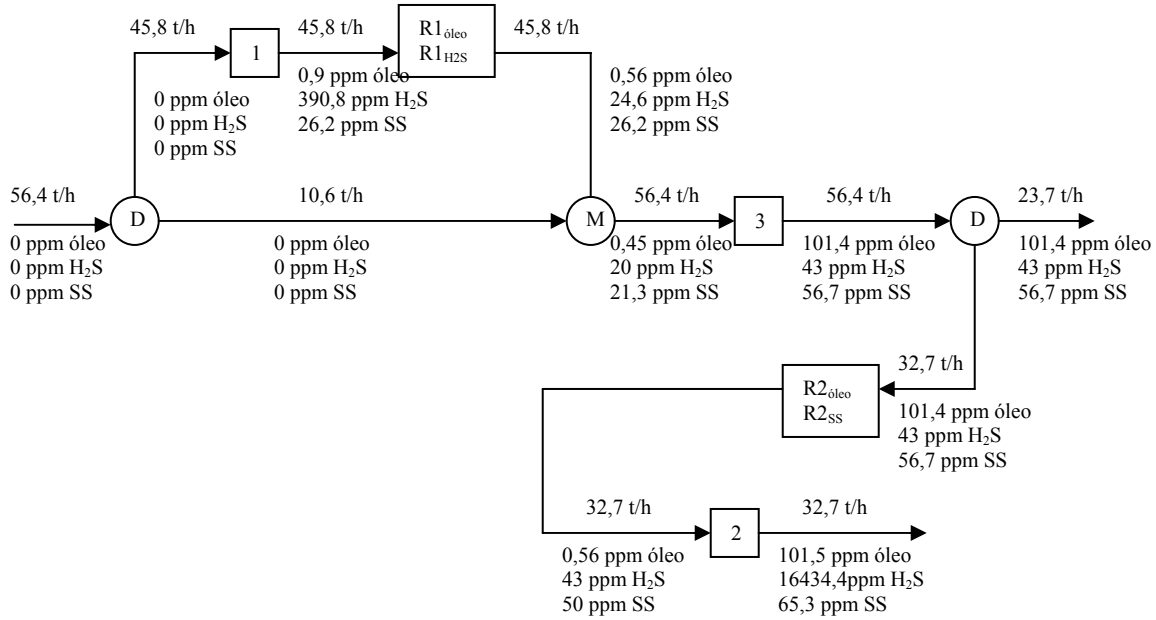


Figura AII 1.1 - Fluxograma para regeneração e reuso com ajuste de vazões

Passo 2: A Tabela AII1.1 mostra as propriedades dos componentes H_2S, óleo e da água. Os passos 1, 2 e 3 não se aplicam ao contaminante sólidos suspensos (SS).

Passo 3: A razão entre as propriedades dos contaminantes em relação à água é mostrada na Tabela AII 1.2.

Passo 4: Na Tabela AII1.3 são apresentadas as técnicas de tratamento que se baseiam nas propriedades cuja razão é maior que 1,5.

Passo 5: Na Tabela AII1.3 também é mostrada a eficiência teórica das técnicas de separação viáveis para remoção dos contaminantes H_2S e óleo.

Passo 6: Estabelecer seqüência de corte dos contaminantes, considerando a presença também de sólidos suspensos. Na regeneração do efluente da operação 1, o primeiro

contaminante a ser removido é H_2S porque é componente volátil, e em seguida é removido o contaminante óleo.

Na regeneração do efluente da operação 3, primeiro é removido o contaminante sólidos suspensos e depois óleo. Os contaminantes óleo e sólidos suspensos também podem ser removidos simultaneamente por flotação e por separação gravimétrica, conforme mostra a Tabela AII1.4.

Passo 7: Identificar técnica de separação para o primeiro contaminante a ser removido (H_2S).

Na regeneração da corrente da operação 1, a técnica de tratamento indicada na Tabela AII 1.4 para remoção de H_2S é *stripping* com eficiência de 95%. A remoção de óleo pode ser realizada por flotação com eficiência maior que 90% porque apresenta menor custo que a técnica de coagulação-floculação-sedimentação. O contaminante sólidos suspensos também terá sua concentração reduzida por flotação.

Na regeneração da corrente de efluente da operação 3, primeiro é removido SS através separação gravimétrica cuja eficiência é de 10 a 50%. O contaminante óleo pode ser removido por flotação com eficiência maior que 90%. Entretanto, a flotação também removerá simultaneamente sólidos suspensos em mais de 75%. Assim, a técnica de separação gravimétrica não é necessária. Pode-se também observar que todas técnicas viáveis removem simultaneamente SS e óleo, mas flotação tem o menor preço.

Para selecionar o tratamento dos contaminantes foi comparado o preço de compra dos equipamentos e selecionado aquele com menor preço. O preço depende da vazão tratada, mas como as vazões serão as mesmas, não foi necessário calcular para este exemplo o preço dos tratamentos a fim de selecionar o de menor preço, conforme mostra a Tabela AII 1.4.

A Tabela AII 1.4 compara ainda a meta de eficiência com a eficiência teórica das técnicas de separação.

Tabela AII 1.1 – Propriedades dos componentes (Dippr)

contaminante	Peso molecular MM	momento dipolo (debye)	Refração molecular	índice de refração	tensão superficial (dyn/cm)	volume molar Rackett (cm3/mol)	volume van der Waals (cm3/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Teb normal (K)	Entalpia de Vaporização (J/kmol)
H2S	34,08	0,968	8,79	1,006	6,97	46,6	0,0187	373,53	89,6	212,8	$1,3 \times 10^{7}$
C16H34	226,45	0	76,088	1,433	25,82	252,3	170,6	723	14	560,01	$7,84 \times 10^{7}$
ÁGUA	18,02	1,85	3,725	1,333	69,87	16,5	12,37	647,13	220,5	373,15	$4,332 \times 10^{7}$

contaminante	Fator acêntrico w	Volume critico (cm^3/mol)	Volume critico (m^3/kmol)	Diâmetro molecular (10^{10} m)	polarizabilidade	Fator de compress. Critico Zc	parâmetro de solubilidade* $(J/cm^3)^{\wedge 1/2}$	Tfusão (K)	pressão de vapor (bar)	densidade (g/cm3)	Constante dielétrica
H2S	0,0942	98,5	0,098	3,623	$2,64 \times 10^{-33}$	0,284	18	187,7	28,52	0,7399	1,44
C16H34	0,7174	944	0,944	8,172	$2,77 \times 10^{-32}$	0,22	16,2	291,31	$9,21 \times 10^{-6}$	0,7599	1,34
ÁGUA	0,345	55,9	0,056	2,641	$1,02 \times 10^{-33}$	0,229	47,81	273	0,07328	0,9888	1,31

Tabela AII1.2 – Razão entre propriedades dos contaminantes em relação à água

Propriedades	H_2S /ÁGUA	$C_{16}H_{34}$/ÁGUA
M**	1,89	12,58
momento dipolo** (debey)	1,91	---
Polarizabilidade	2,58	27,08
Volume molar Rackett (cm^3/mol)	2,82	15,29
volume van der Waals** (cm^3/mol)	660,8	13,79
tensão superficial** (dyn/cm)	10,02	2,70
parâmetro de solubilidade**	2,66	3,29
constante dielétrica	1,10	1,02
Diâmetro molecular	1,37	3
Temperatura Crítica (T_c)**(K)	1,73	1,12
Temperatura de ebulição (T_{eb})**(K)	1,75	1,39
Temperatura de fusão (T_f)**(K)	1,45	---
Densidade** (g/cm^3)	1,34	1,30
pressão vapor** (bar)	389,19	79565,69

Tabela AII 1.3 – Tabela de tratamento viáveis (r>1,5) para os pares contaminante/água

Par binário	r	propriedade	Técnica	Eficiência (%)
H_2S/água	660,8	Volume Van der waals (p2)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
	2,82	Volume molar Rackett (p6)	Pervaporação	Não determinada
	2,66	Parâmetro solubilidade (p22)	Pervaporação	Não determinada
			Stripping	>50%
			Extração líquido líquido	Não determinada
	2,58	Polarizabilidade (p7)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Extração líquido-líquido	Não determinada
			Stripping	>50%
	1,89	Massa molecular (p4)	Osmose inversa	Não determinada
			Ultrafiltração	Não determinada
	1,91	Momento dipolo (p8)	Adsorção peneira molecular	Não determinada
			Pervaporação	Não determinada
			Stripping	>50%
			Extração líquido-líquido	Não determinada
$C_{16}H_{34}$/água	27,1	Polarizabilidade (p7)	Stripping	25%
			Adsorção peneira molecular	72 a 82 % (Mustafá, 1998)
			Extração líquido-líquido	Não determinada
	15,3	Volume molar Rackett (p6)	Pervaporação	Não determinada
	13,8	Volume van der Waals (p2)	Adsorção peneira molecular	72 a 82 % (Mustafá, 1998)
	12,6	Massa molecular (p4)	Ultrafiltração	65% (Mustafá, 1998)
			Osmose inversa	≥ 50%
	3,3	Parâmetro solubilidade (p22)	Extração líquido-líquido	Não determinada
			Pervaporação	Não determinada
			Stripping	25%
			Flotação	Não determinada

Tabela AII 1.4 – Técnicas de separação viáveis

contaminante	Operação	Técnica de regeneração	Eficiência Teórica (%)	Meta Eficiência (%)	Vazão Tratada (t/h)	Preço de compra ($/m^3)
óleo	1	flotação	> 90	94,8	45,8	0,005 a 0,0264
	3	Separação gravimétrica	60 a 99	99,4	32,7	0,0132 a 0,1321
	3	flotação	> 90	99,4	32,7	0,005 a 0,0264
H_2S	1	Stripping	95	93,7	45,8	0,0106 a 0,066
SS	3	flotação	> 75	99,4	32,7	0,005 a 0,0264
	3	Separação gravimétrica	10 a 50	11,8	32,7	0,0132 a 0,1321

Passo 8: A Figura AII 1.2 mostra o fluxograma com as técnicas de tratamento selecionadas.

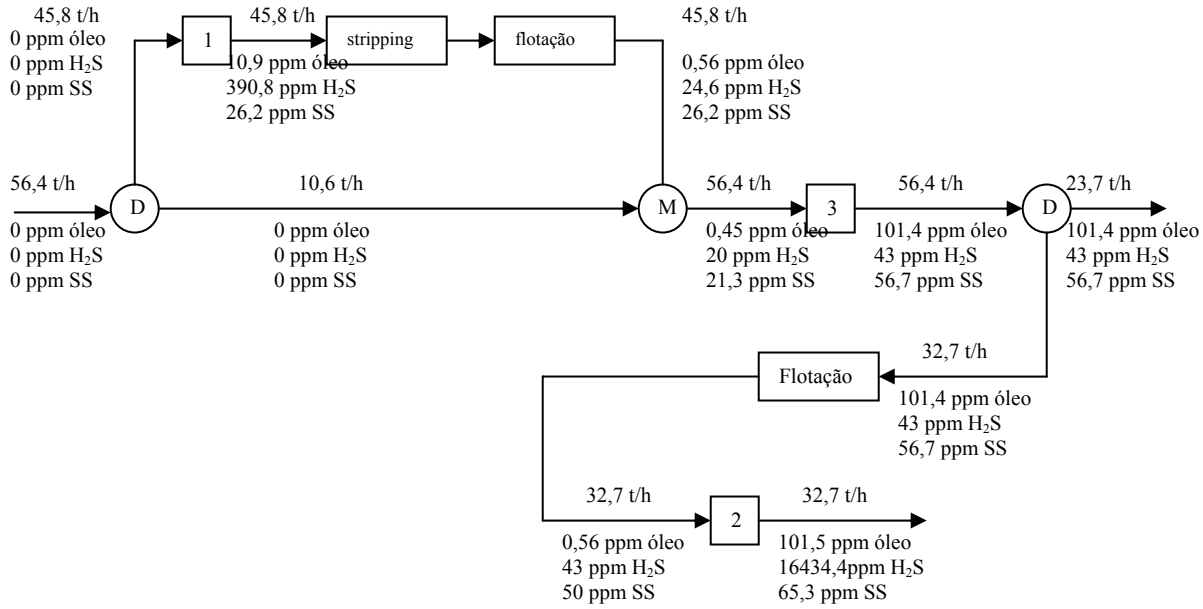


Figura AII 1.2 - Fluxograma para regeneração e reúso com as técnicas de tratamento selecionadas

A técnica de flotação remove mais que 75% de SS, com isto a concentração de SS na entrada da operação 2 será menor que a concentração de entrada máxima. Na Figura AII1.3 as concentrações dos contaminantes são recalculadas de acordo com a eficiência teórica do regenerador selecionado. Seriam necessários 5 flotadores em série conforme mostra a Figura AII 1.3.

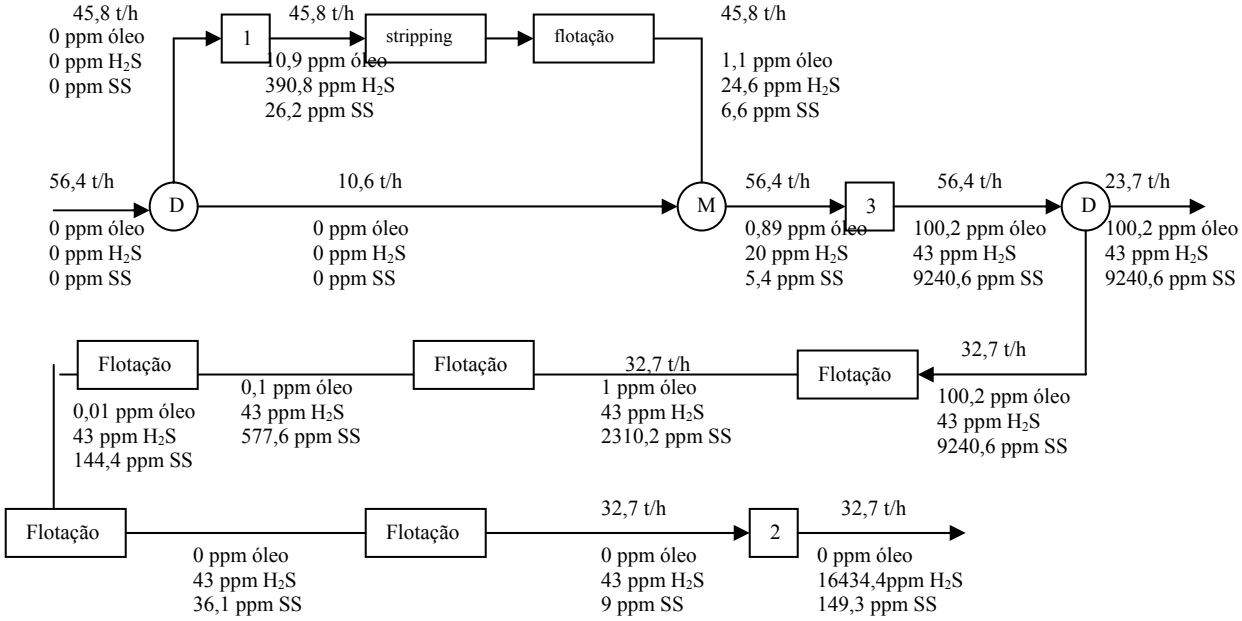


Figura AII 1.3 - Fluxograma para regeneração e reúso com as técnicas de tratamento selecionadas, com a concentração de SS corrigida pela regeneração por flotação

Passo 9: Evolução do fluxograma através análise de custo anual total.

A técnica de coagulação-floculação-sedimentação (CFS) poderia substituir a flotação para tratamento dos efluentes das operações 1 e 3. Mas o custo operacional da técnica CFS é maior e a eficiência é igual a da flotação para os contaminantes.

A análise de fluxogramas vizinhos tem como base o custo anual total. Neste trabalho foi considerado apenas o custo operacional total.

Estimativa do custo operacional:

Cálculo do custo operacional da água limpa com vazão de 56,4 t/h (Apêndice V).

p = 56,4 x 24 x 30 = 40608 m^3/mês

pq = 29,56 +29,26 + 40578 x 1,48 x 3 = 179.954,04 R$/mês = 249,94 R$/h = 124,97 $/h (conversão 1 $ = 2 R$)

pq*f* = 124,97 x 8600 = 1.074.725,50 $/a

Cálculo do custo operacional com tratamento:

Stripping (OP1): $C_{t\,STR}$ = 45,8 x 0,066 x 8600 = 25.996 $/a

A vazão total de efluente tratado no flotador é de 209,30 t/h.

Flotação: $C_{t\,FLO}$ = 209,3 x 0,0264 x 8600 = 47.519,47 $/a

Custo operacional total = 73.515,55 $/a

AII.2: Exemplo 2 Gunaratnam et al., "Automated Design of Total Water Systems", **Ind. Eng. Chem. Res**., vol 44, pp 588-599, 2005.

Passo 1: Análise e caracterização da corrente de efluente.

O efluente é proveniente de operações de uma refinaria com dados de concentração de Hidrocarbonetos, H_2S e sal. Não estão considerados presentes compostos orgânicos recalcitrantes, metais pesados e orgânicos voláteis. Pode-se considerar que efluente contêm sólidos dissolvidos, compostos orgânicos biodegradáveis ($C_{16}H_{34}$) e orgânicos voláteis (H_2S).

Passo 2: Determinação das propriedades termodinâmicas para cada contaminante. As propriedades extraídas do banco de dados Dippr (1983) estão apresentadas na Tabela AII 2.1. Os contaminantes presentes neste problema exemplo são os mesmos de Wang e Smith (1994a).

Passo 3: Razão entre os valores das propriedades para os pares contaminante /água (r). A razão r entre as propriedades está apresentada na Tabela AII 2.2.

Passo 4: As propriedades com r > 1,5 na Tabela AII 2.2, são consideradas viáveis para identificar as possíveis técnicas de tratamento para o par contaminante /água. A Tabela AII 2.3 mostra as técnicas de tratamento viáveis.

Passo 5: A Tabela AII 2.3 também indica a eficiência teórica e o preço das técnicas de tratamento viáveis, identificadas no Passo 4.

Tabela AII3.1 – Propriedades termodinâmicas dos componentes.

contaminante	Peso molecular MM	momento dipolo (debye)	Refração molecular	índice de refração	tensão superficial (dyn/cm)	volume molar Rackett (cm3/mol)	volume van der Waals (cm3/mol)	Tc (K)	Pc (bar)	Teb normal (K)	Entalpia de Vaporização (J/kmol)
H2S	34,08	0,968	8,79	1,006	6,97	46,6	0,0187	373,53	89,6	212,8	$1,3 \times 10^{7}$
C16H34	226,45	0	76,088	1,433	25,82	252,3	170,6	723	14	560,01	$7,84 \times 10^{7}$
NaCl	58,44	8,994	não encontrado	1,544	174,22 (extrapolado)	69,5	desconhecido	3400	355	1738,15	$1,71 \times 10^{7}$ (T extrapolado)
ÁGUA	18,02	1,85	3,725	1,333	69,87	16,5	12,37	647,13	220,5	373,15	$4,332 \times 10^{7}$

contaminante	Fator acêntrico w	Volume critico (cm^3/mol)	Volume critico (m^3/kmol)	Diâmetro molecular (10^{10} m)	polarizabilidade	Fator de compress. Critico Zc	parâmetro de solubilidade* $(J/cm^3)^{\wedge 1/2}$	Tfusão (K)	pressão de vapor (bar)	densidade (g/cm3)	Constante dielétrica
H2S	0,0942	98,5	0,098	3,623	$2,64 \times 10^{-33}$	0,284	18	187,7	28,52	0,7399	1,44
C16H34	0,7174	944	0,944	8,172	$2,77 \times 10^{-32}$	0,22	16,2	291,31	$9,21 \times 10^{-6}$	0,7599	1,34
NaCl	0,1894	266	0,266	5,357	$8,55 \times 10^{-33}$	0,334	57,35	1073,95	$2,66 \times 10^{-23}$	2,156 (sólido)	93,31
ÁGUA	0,345	55,9	0,056	2,641	$1,02 \times 10^{-33}$	0,229	47,81	273	0,07328	0,9888	1,31

Tabela II 2.2 – Razão entre propriedades do contaminante em relação à água

Propriedades	pares binários		
	NaCl/ÁGUA	H_2S /ÁGUA	$C_{16}H_{34}$/ÁGUA
M**	3,25	1,89	12,58
momento dipolo** (debey)	4,86	1,91	---
Polarização	8,35	2,58	27,08
Volume molar Rackett (cm^3/mol)	4,21	2,82	15,29
volume van der Waals** (cm^3/mol)	---	660,8	13,79
tensão superficial** (dyn/cm)	2,49	10,02	2,70
parâmetro de solubilidade**	1,20	2,66	3,29
Constante dielétrica	71,28	1,10	1,02
Diâmetro molecular	2,02	1,37	3
Temperatura Crítica (T_c)**(K)	5,25	1,73	1,12
Temperatura de ebulição (T_{eb})**(K)	4,65	1,75	1,39
Temperatura de fusão (T_f)**(K)	3,93	1,45	---
Densidade** (g/cm^3)	2,18	1,34	1,30
pressão vapor** (bar)	---	389,19	79565,69

Tabela AII 2.3 – Tratamentos viáveis para os contaminantes com respectivas eficiências e custo por m^3 de efluente tratado

Contaminante	Técnica	Meta eficiência	Eficiência teórica	Vazões (t/h)	Preço
H_2S (B)	*Stripping*	25%	≥ 50% **(95%)	34	\$ 0,0106 / m^3 a \$ 0,066 / m^3
$C_{16}H_{34}$ (A)	Adsorção P.M.	95%	72 a 82%	8,9	\$ 0,0185 / m^3 a \$ 0,2642 / m^3
	Ultrafiltração		65%		\$ 183,24 / m^3 a \$ 305,42 / m^3
	Osmose inversa		≥ 50%		\$0,0079/m^3 a \$0,5283m^3
	CFS		> 90%		\$ 0,0132 / m^3 a \$ 0,1321 / m^3
Sal (C)	Filtro Biológico	25%	> 90%	34	\$ 0,1321 / m^3 a \$ 0,2642 / m^3
	CFS		75%		\$ 0,0132 / m^3 a \$ 0,1321 / m^3
	Adsorção carvão		≥ 50%		\$ 0,0185 / m^3 a \$ 0,2642 / m^3

Filtração após lodos ativados e filtro biológico, embora sejam viáveis para remoção dos contaminantes C e B, são mais adequados para o tratamento de efluentes apenas no final da planta (Doerr et al., 1998). Entretanto o trabalho de Gunaratnam et al.(2005) considera a utilização destes tratamentos como regeneradores de correntes de efluentes dentro da planta.

Segundo Doerr et al. (1998), o tratamento biológico deve ser utilizado apenas para tratamento final de efluentes, e por isso não deve ser considerado na síntese do sistema de regeneração dentro da planta.

Passo 6: A seqüência de corte dos contaminantes, de acordo com regras heurísticas e o método hierárquico, é H_2S/água (componente volátil), sal/água (sólido dissolvido) e hidrocarboneto /água.

Passo 7: São selecionadas as técnicas de *stripping* (arraste com vapor) para o contaminante B, com eficiência de 95%, e adsorção com carvão ativado para o contaminante C com eficiência de 50% para ajustar sua concentração na entrada da operação 2. A técnica de adsorção em carvão ativado é selecionada para ajustar a concentração do contaminante A na saída da operação 1 com eficiência de 80% devido ao resultado da razão r entre as propriedades dos contaminantes $C_{16}H_{34}$/água. Note que a técnica de adsorção também remove 50% de C.

Passo 8: Na Figura AII 2.1 é mostrado o fluxograma para regeneração e reúso com as técnicas de tratamento selecionadas e com as concentrações dos contaminantes ajustadas.

Para atingir concentração menor que 0,75 ppm de A na saída da operação 1 é necessário utilizar duas colunas de adsorção com 80% eficiência para A, reduzindo sua concentração para 0,6 ppm A. Conseqüentemente a concentração do contaminante C é reduzida para 8,75 ppm C.

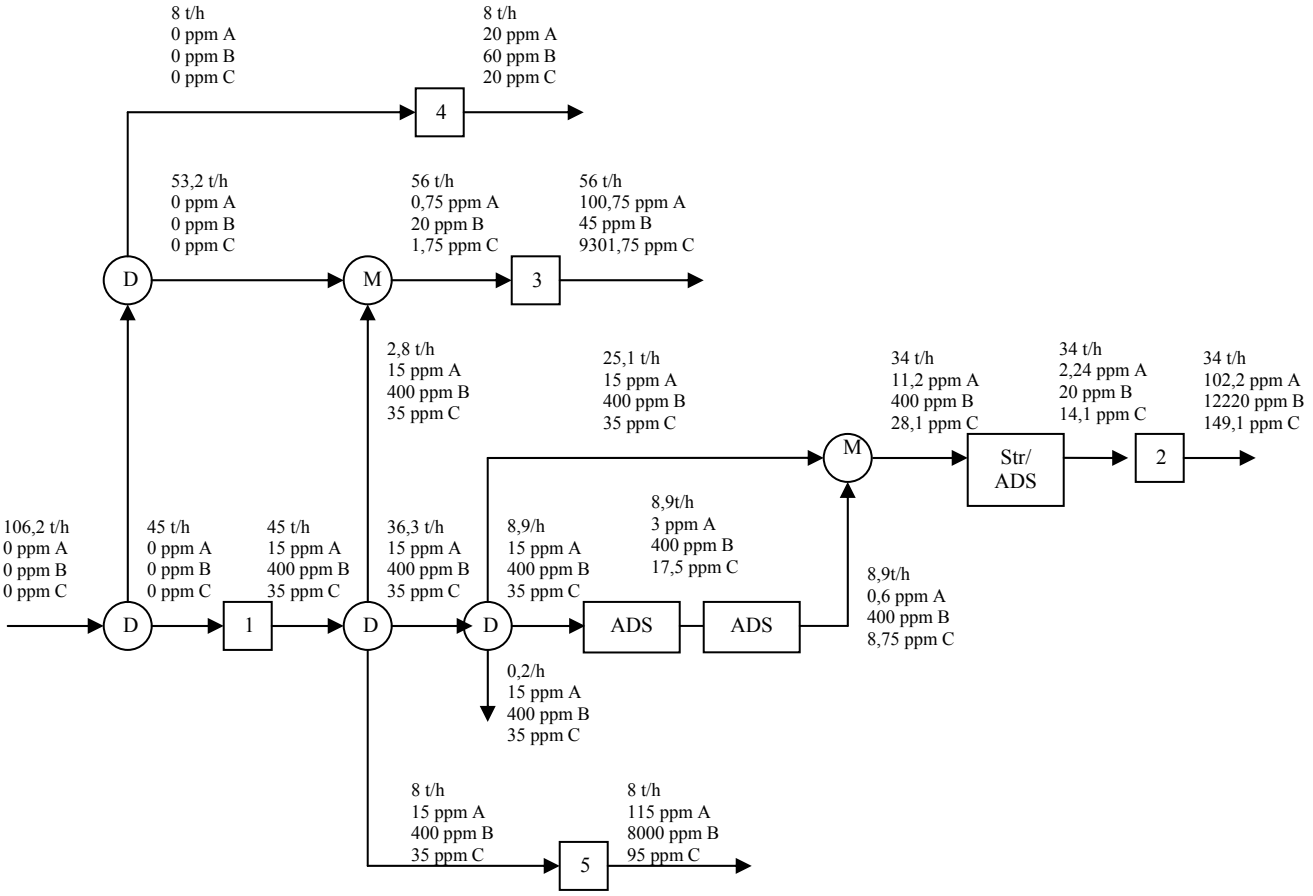


Figura AII 2.1 – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso com a identificação das técnicas de tratamento

Passo 9: Evolução do fluxograma da Figura AII 2.1.

A substituição da técnica de adsorção em carvão ativado por coagulação, floculação e sedimentação (CFS) para ajustar a concentração de hidrocarbonetos e sal na saída da operação 1 reduz o custo por m^3 de efluente tratado. Além disso, as eficiências de remoção de hidrocarbonetos e sal através de floculação e sedimentação (CFS) são maiores, de 90% e de 75% respectivamente. Para remoção do hidrocarboneto as eficiências dos tratamentos de CFS e adsorção em carvão ativado são as mesmas. A Figura AII 2.2 mostra o fluxograma com a substituição das técnicas a fim de comparar as concentrações dos contaminantes após

regeneração, os custos com tratamento, e a concentração de contaminantes no efluente para descarte no fluxograma final.

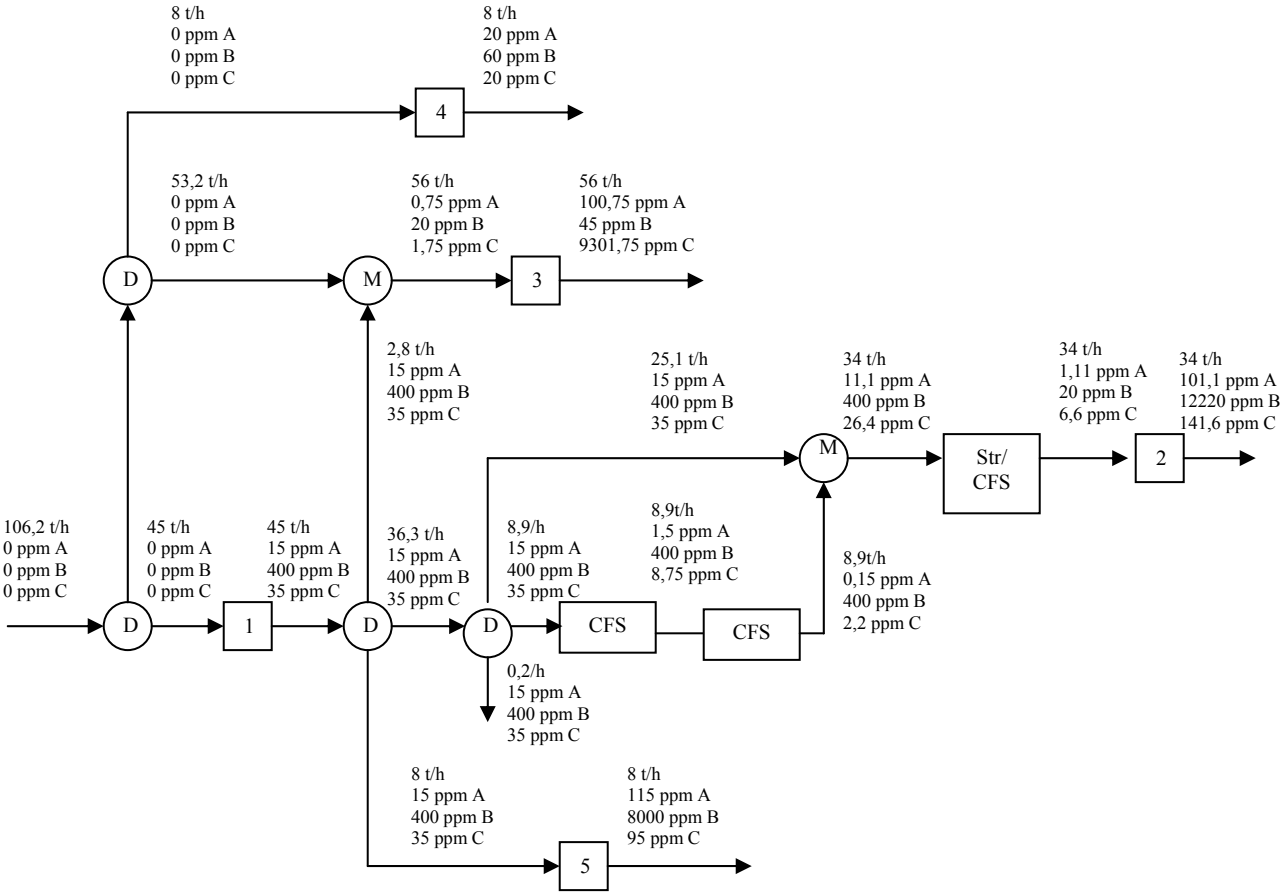


Figura AII 2.2 – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso com substituição das técnicas de tratamento

Novamente para atingir concentração menor que 0,75 ppm de A na saída da operação 1 é necessário utilizar duas CFS com 90% eficiência para A, reduzindo sua concentração para 0,15 ppm A. Conseqüentemente a concentração do contaminante C também é reduzida para 2,2 ppm C.

Custo da água limpa com vazão de 106,2 t/h. O preço da água CEDAE é por faixa de consumo.

Estimativa do custo operacional total:

Custo operacional com água limpa:

p = 1,477773 R$/$m^3$

q = 106,2 t/h x 24 horas/dia x 30 dias/mês = 76464 m^3/mês

pq = 29,56 + 29,26 + (76434*3*1,477773) = 338.918,37 R$/mês = 470,72 R$/h= 235,36 $/h

f = 8600 h/a

Custo operacional com água limpa (pqf_o) = 2.024.096 $/a

Custo operacional com tratamento:

$C_{t\,STR}$ = 34 x 0,066 x 8600 = 19.298,40 $/a

A vazão total de efluente tratado por CFS é de 51,8 t/h.

$C_{t\,CFS}$ = 51,8 x 0,1321 x 8600 = 58.847,91 $/a

Custo operacional total = 2.102.242 $/a

A técnica de CFS pode ser substituída por adsorção com carvão.

$C_{t\,ADS}$ = 51,8 x 0,2642 x 8600 = 117.695,82 $/a

Custo operacional total = 2.161.090 $/a

A substituição da técnica de tratamento CFS por adsorção com carvão aumentou o custo operacional total.

Entretanto para comparação do resultado obtido utilizando o procedimento proposto com o de Gunaratnam et al. (2005), os Passos 7 e 8 serão realizados utilizando as técnicas de tratamento indicadas no estudo de caso destes autores. Dentre as técnicas viáveis está o tratamento biológico, conforme mostra a Tabela AII 2.5.

Tabela AII 2.5 – Taxa de remoção das técnicas de tratamento viáveis (Gunaratnam et al., 2005)

Operação	Taxa de remoção		
	Hidrocarbonetos	H_2S	SS
T1 (arraste com vapor)	0,00	0,999	0,00
T2 (tratamento biológico)	0,70	0,90	0,98
T3 (API)	0,95	0,00	0,50

A Tabela AII 2.6 apresenta os dados para avaliação econômica das técnicas de separação viáveis, conforme Gunaratnam et al. (2005).

Tabela AII 2.6 – Dados econômicos para estimativa de custo da regeneração e tratamento final de efluente, Gunaratnam et al. (2005)

Custo ($)			Eficiência (%)		
Tratamentos	Investimento ($)	Operacional ($)	H_2S	óleo	SS
Stripping (T1)	16800 $Q^{0,7}$	1,0 Q	99,9	0	0
Tratamento biológico (T2)	12600 $Q^{0,7}$	0,0067 Q	90	70	98
API (T3)	4800 $Q^{0,7}$	---	0	95	50
Limite para descarte:			5 ppm	20 ppm	100 ppm
Custo utilidade água limpa ($/ton): 0,20					

Dados adicionais:

Operação anual: 8600 h/ano

Depreciação anual do custo de capital: 0,1

Os dados de custo das técnicas de tratamento são válidos para regeneração e para tratamento final de efluentes de acordo com Gunaratnam et al. (2005).

Passo 7: Para identificar a técnica de separação para o contaminate H_2S, procura-se aquela que atenda a meta de eficiência especificada (25%). Dentre as técnicas de separação viáveis na Tabela AII 2.4 para o contaminante H_2S, nenhuma se apresenta próxima a meta

de 25%. Assim, dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a técnica T2 com 90% de eficiência é selecionada. Note que esta técnica também remove 70% de A (Hc) e 98% C (SS).

A meta de eficiência para o contaminante SS é de 25% e para hidrocarbonetos é de 95%. Note que 70% da concentração de entrada de hidrocarbonetos foram removidos através T2, ou seja, foi atingida uma concentração de 0,3 da concentração de entrada de A. A meta seria atingir concentração de 0,05 da concentração de entrada de A, então faltam 0,25 Ce, ou seja 25%. A técnica T3 remove 95% de hidrocarbonetos, enquanto a técnica T2 70%, sendo então T2 selecionada para remoção de A. Não seria necessário remover C uma vez que a eficiência de 98% através T2 é maior que a meta de 25%, mas com o uso de novamente de T2, C é novamente removido.

A Tabela AII 2.3 mostra a meta de eficiência para regeneração das correntes e as respectivas vazões de efluente a serem tratadas que foram especificadas na síntese do DFA para regeneração e reúso.

Passo 8: A Figura AII 2.3 mostra o fluxograma com as técnicas de tratamento selecionadas.

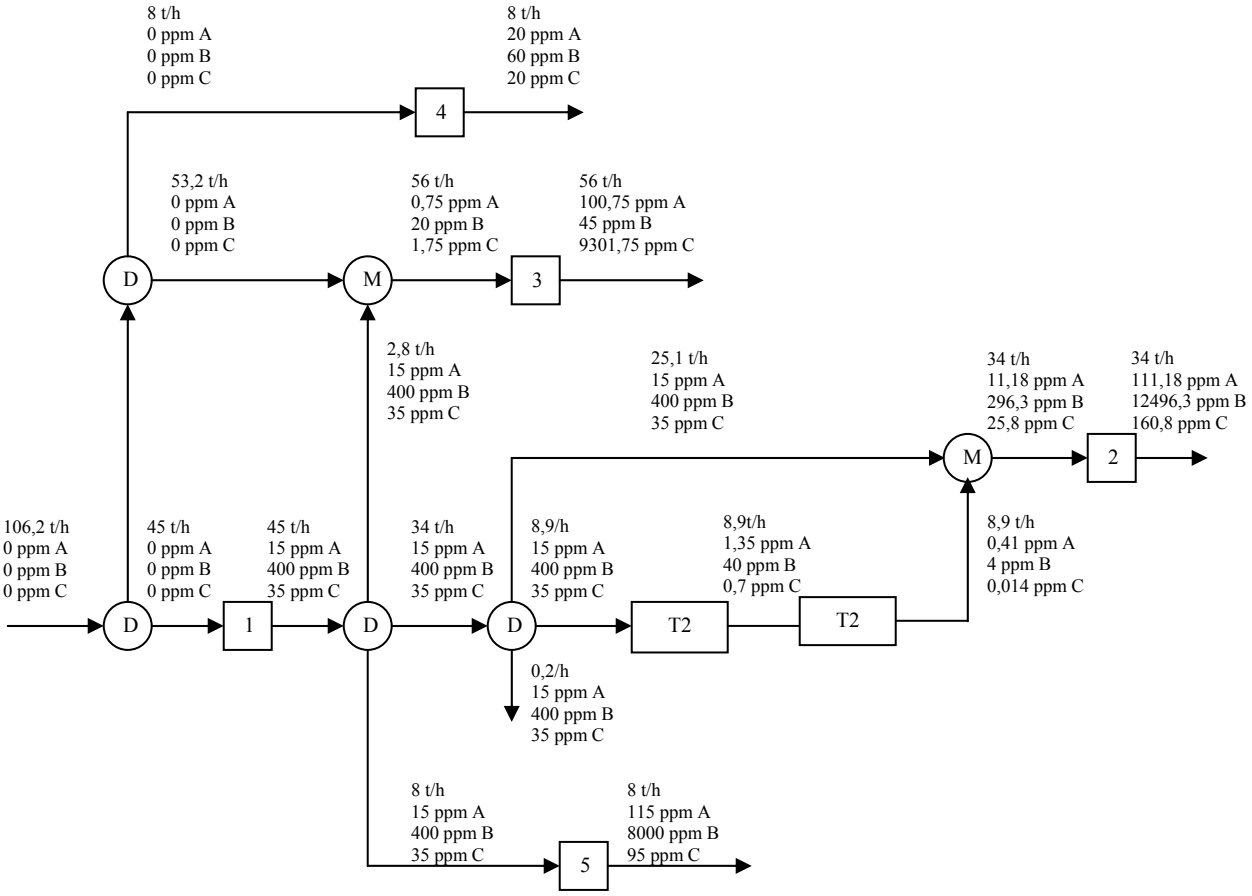


Figura AII 2.3 – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A

As concentrações de entrada da operação 2 na Figura AII 3.3 não foram violadas.

Passo 9: Evolução do fluxograma com base na análise de custo.

A Figura AII 2.4 mostra o fluxograma gerado com a substituição de T2 por T1 e T3.

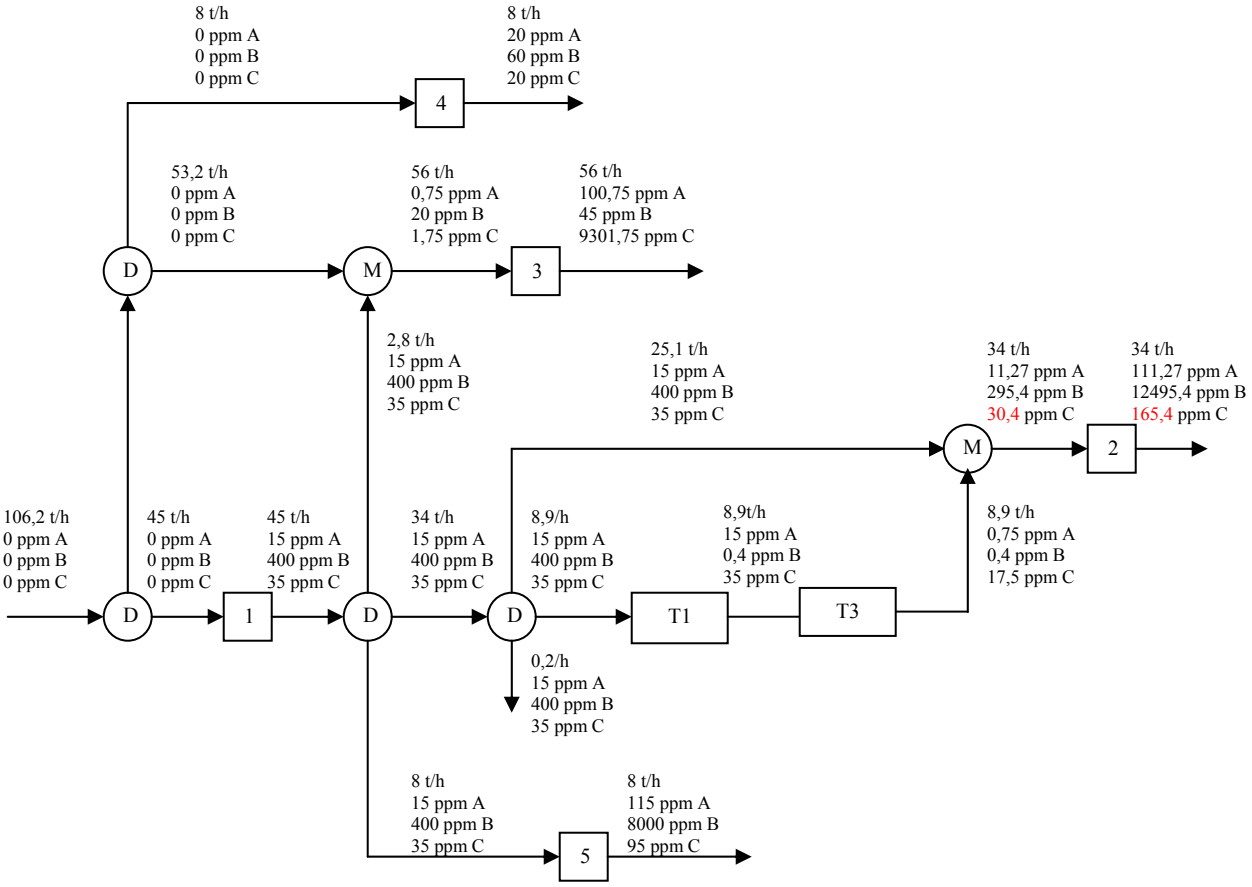


Figura AII 2.4 – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A

A concentração do contaminante C foi violada. A composição da corrente de entrada da operação 2 não prevê o uso de água limpa. Assim com objetivo de tratar a menor vazão, é inserido um regenerador para C na corrente com vazão de 25,1 t/h, conforme mostra a Figura AII 2.5.

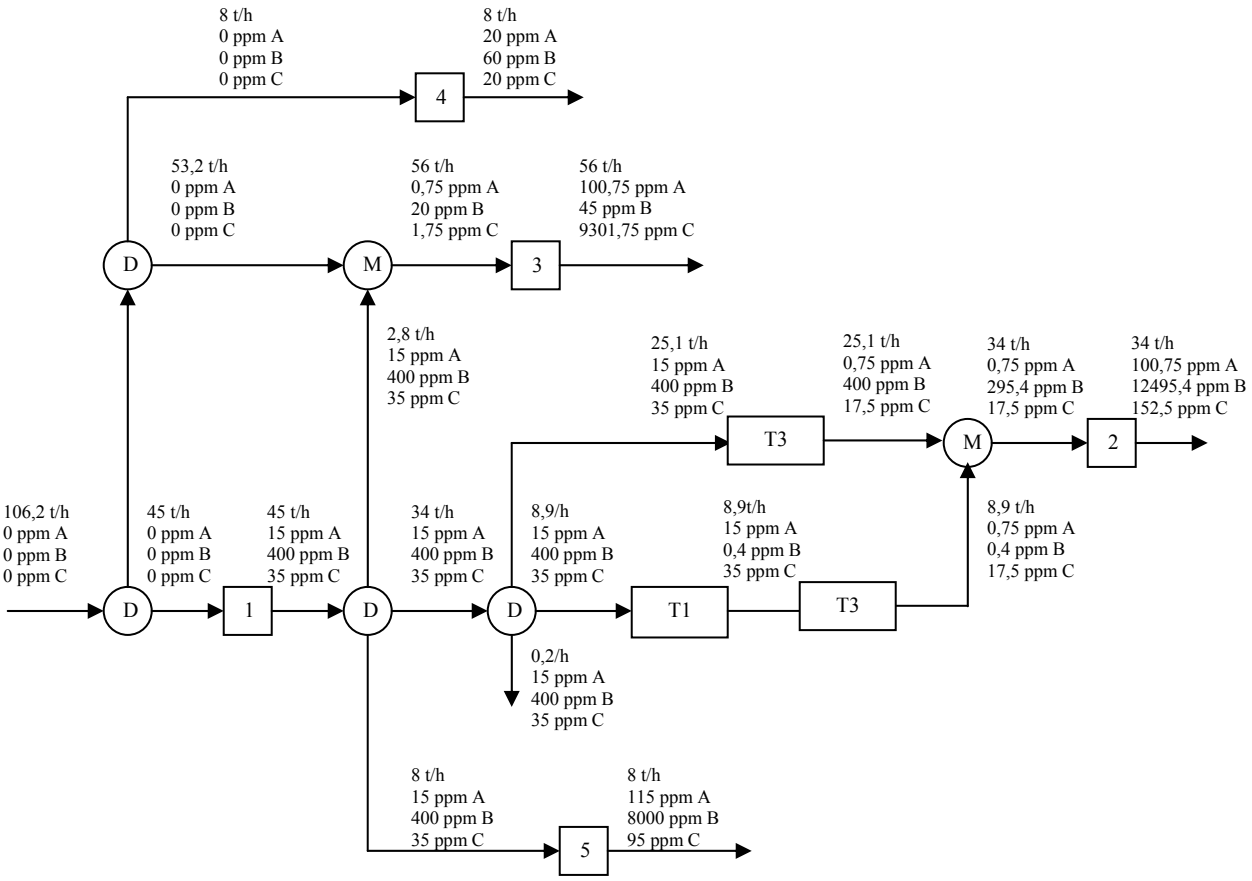


Figura AII 2.5 – Fluxograma para regeneração distribuída e reúso para contaminante de referência A

A Tabela AII 2.7 mostra o custo anual total da Figura AI 6.7 comparado com aquele gerado com a substituição da técnica T2 por T1 seguido por T3, conforme apresentado na Figura AII 2.5.

Tabela AII 2.7 – Resultados da avaliação econômica (Gunaratnam et al., 2005)

Resultados	consumo base	Figura AII3.3		Figura AII3.5		Gunaratnam et al., 2005)	
Vazão(t/h)	151	106,2	17,8	106,2	42,9	59,7	56,9
concentração (ppm A)	0	0	0,75	0	0,75	0	97
Custo	($)	($)		($)		($)	
custo da água à 0 ppm	259.720,00	182.664,00		182.664,00		102.684,00	
custo total do investimento com amortização anual	0,00	11.640,55		14.559,16		28.437,27	
custo total operacional	259.720,00	183.689,64		259.204,00		151.618,00	
custo anual total	259.720,00	195.330,18		273.763,16		180.055,27	

O resultado de Gunaratnam et al. (2005) para regeneração e reúso apresentou um custo anual total ($654.245) maior que o gerado pelo DFA porque os autores incluíram o tratamento final de efluentes para descarte. No resultado obtido com o DFA a vazão regenerada foi menor (42,9 t/h), menor custo de investimento, mas o custo operacional foi maior devido ao maior consumo de água limpa (106,2 t/h). Comparando os resultados do custo operacional com água limpa e o custo de investimento com tratamento de efluentes é demonstrada a importância na redução do consumo de água limpa através da regeneração do efluente. Neste exemplo, o custo operacional com água limpa corresponde em torno de 80% no custo anual total, com o preço da água limpa em 0,2$/t.

Na Figura AII 2.5 o aumento na vazão de água regenerada não contribuiu para reduzir a vazão de consumo de água limpa. A vazão de água regenerada aumentou porque foi necessário maior número de equipamentos de regeneração para ajustar a concentração dos contaminantes na operação 2, aumentando o custo de investimento.

AII.3: Exemplo 3 Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", **Computers and Chem. Eng**., vol 30, pp 650-673, 2006.

O método proposto no capítulo 3 não pode ser aplicado porque o efluente contendo os contaminantes A e B não podem ser caracterizados qualitativamente quanto a substâncias e poluentes presentes, e conseqüentemente não podem ser caracterizados

quanto à suas propriedades químicas, físicas e estruturais nas quais o método para síntese do sistema de regeneração se baseia para selecionar as técnicas de tratamento. A síntese foi então realizada a partir da meta de eficiência especificada no Apêndice AI.4.

Passo 1: Os contaminantes não podem ser caracterizados e são denominados contaminante A e B. Neste caso o algoritmo segue para o passo 5.

Passo 5: A Tabela AII 3.1 mostra a eficiência das técnicas de tratamento viáveis extraídas do exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann (2006).

Tabela AII 3.1 – Tratamentos para os contaminantes A e B e respectivas eficiências

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0,80	0,9	24000	0,033	0,7
T3	0	0,95	12600	0,0067	0,7

Dados adicionais:
Custo água limpa: 1 $/ton
Operação anual: 8000 h/a
Depreciação custo de capital: 0,1
Limite para descarte dos contaminantes: 10 ppm A e 10 ppm B

Passo 6: Não é possível estabelecer seqüência de corte para os contaminantes A e B porque estes não estão identificados.

Passo 7: Identificar a técnica de tratamento para cada contaminante que atenda a meta de eficiência de remoção especificada no fluxograma gerado pelo DFA para regeneração e reúso. O algoritmo usado para gerar o fluxograma com a localização dos regeneradores é descrito no item 2.4.4.2 do Capítulo 2 e a síntese se baseia na concentração de entrada mínima das operações. A Tabela AII 3.2 mostra a meta de eficiência de remoção dos contaminantes obtida nos fluxogramas.

Tabela AII 3.2 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes

Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
A	3	11	10
B	3	25	10

A técnica de tratamento T2 remove simultaneamente os contaminantes A e B e tem eficiências de remoção de A e B menores que T1 para o contaminante A e T2 para contaminante B.

Passo 8: Neste caso a síntese do fluxograma com a técnica T2 é mostrada na Figura AII 3.1.

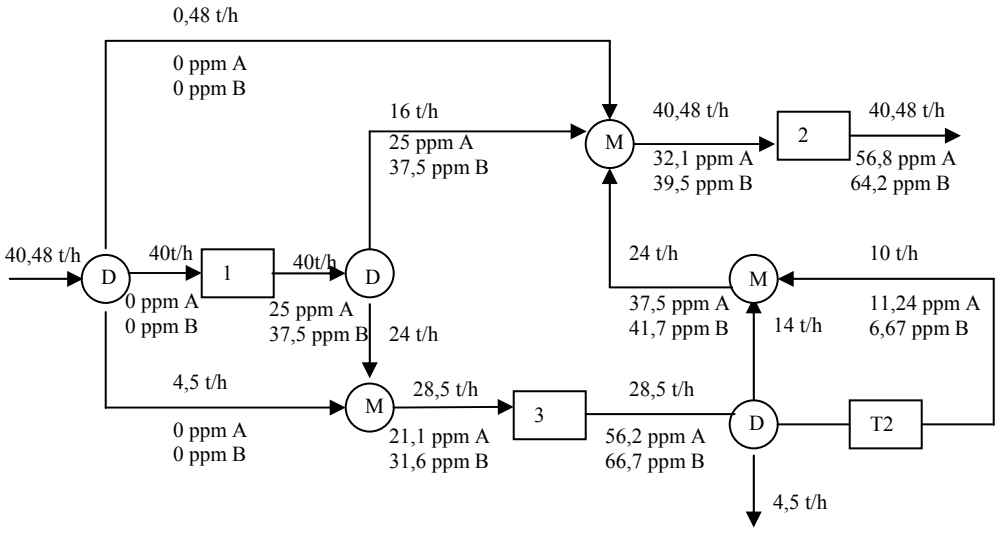


Figura AII 3.1 – Fluxograma Final para regeneração e reuso

Passo 9: A técnica de tratamento T2 pode ser substituída pelas técnicas T1 e T3, conforme mostra a Figura AII 3.2.

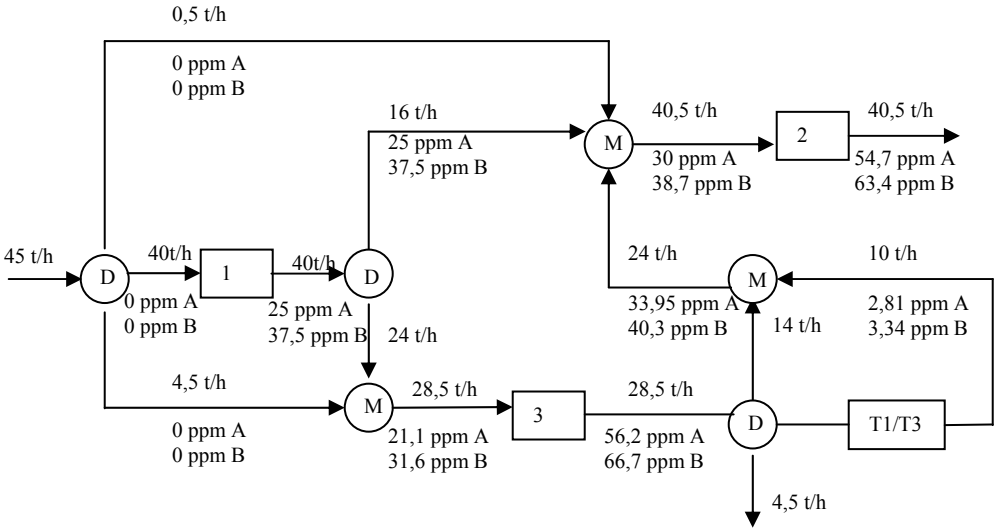


Figura AII 3.2 – Fluxograma para regeneração e reúso

Passo 10: O procedimento proposto objetivou a síntese do sistema de regeneração de efluentes e não incluiu a sistema de tratamento final de efluentes. As concentrações de A e B estão ajustadas na Figura AII 3.2.

AII.4: Exemplo 4 Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", **Computers and Chem. Eng**., vol 30, pp 650-673, 2006.

O método proposto no capítulo 3 não pode ser aplicado porque o efluente contendo os contaminantes A e B não pode ser caracterizado qualitativamente quanto a substâncias e poluentes presentes. Os contaminantes A e B não podem ser caracterizados quanto suas propriedades químicas, físicas e estruturais nas quais o método para síntese do sistema de regeneração se baseia para selecionar as técnicas de tratamento.

Passo 1: Os contaminantes não podem ser caracterizados e são denominados contaminante A e B. Neste caso o algoritmo segue para o passo 5.

Passo 5: A eficiência das técnicas de tratamento viáveis são informadas juntamente com os dados do exemplo extraído Karuppiah e Grossmann (2006), conforme mostra a Tabela AII4.1.

Tabela AII 4.1 – Tratamentos para os contaminantes A e B e respectivas eficiências

Tratamento	% RR_A	% RR_B	IC ($/a)	OC ($/t)	$0< \alpha \leq 1$
T1	0,95	0	16800	1	0,7
T2	0	0,90	12600	0,0067	0,7

Dados adicionais:

Custo água limpa: 1 $/ton

Operação anual: 8000 h/a

Depreciação custo de capital: 0,1

Limite para descarte dos contaminantes: 10ppm A e 10 ppm B

Passo 6: Não é possível estabelecer seqüência de corte para os contaminantes A e B.

Passo 7: Identificar a técnica de tratamento para cada contaminante que atenda a meta de eficiência de remoção especificada no fluxograma gerado pelo DFA para regeneração e reuso. O algoritmo usado para gerar o fluxograma com a localização dos regeneradores é descrito no item 2.4.4.2 do Capítulo 2 e a síntese se baseia na menor concentração de entrada das operações. A Tabela AII 4.2 mostra a meta de eficiência de remoção dos contaminantes obtida nos fluxogramas.

Tabela AII 4.2 - Meta de eficiência dos regeneradores para os contaminantes

Fluxograma	Contaminante	operação	Meta Eficiência (%)	Vazão (m^3/h)
Figura AI9.1 (Regeneração e reuso)	A	2	16,7	8,74
	B	2	57,1	8,74

A técnica de tratamento T1 remove o contaminantes A e técnica de tratamento T2 remove o contaminantes B.

Passo 8: Neste caso a síntese do fluxograma com a técnicas técnicas T1 e T2 é mostrada na Figura AII 5.1.

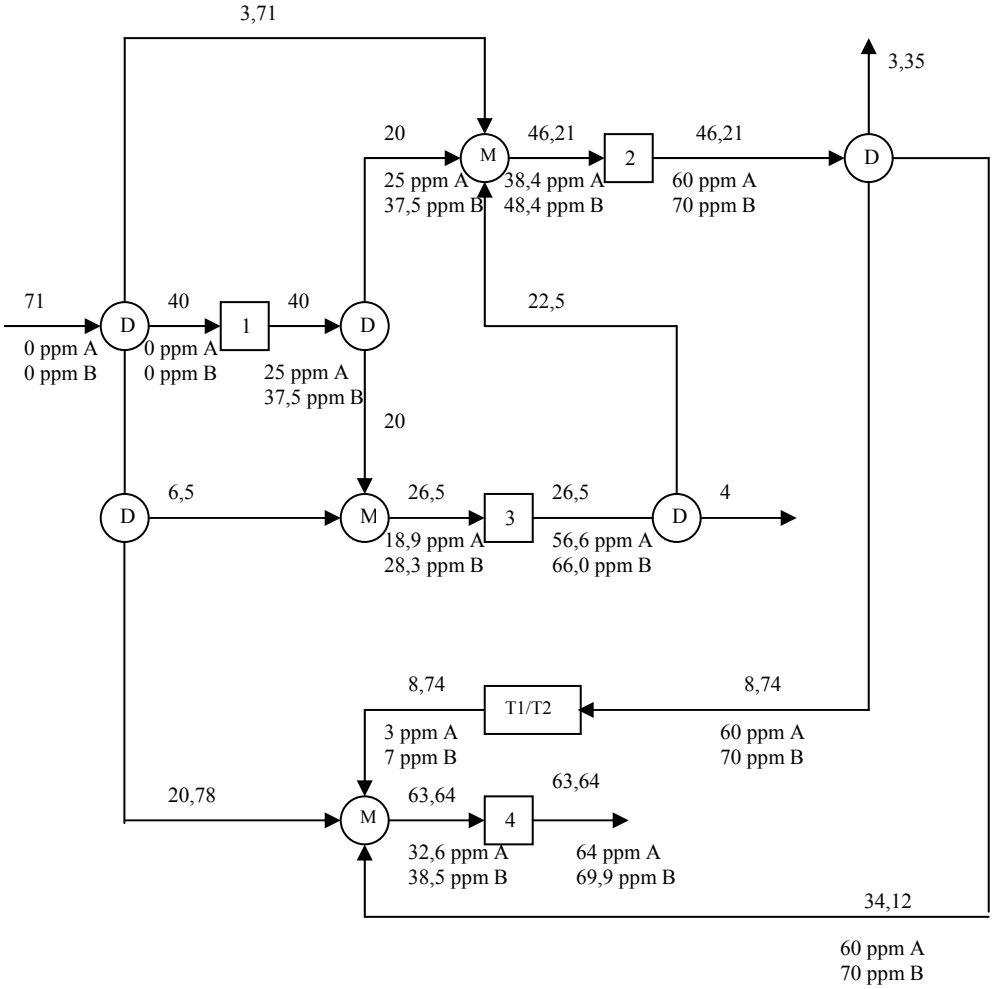


Figura AII 4.1 – Fluxograma Final para regeneração e reuso

Passo 9: As técnicas de tratamento T1 e T2 não podem ser substituídas.

Passo 10: O procedimento proposto objetivou a síntese do sistema de regeneração de efluentes e não incluiu a sistema de tratamento final de efluentes. As concentrações de A e B estão ajustadas na Figura AI 4.1.

O procedimento proposto para síntese do sistema de regeneração foi realizado em cinco exemplos da literatura. O procedimento consistiu de apenas 10 passos e procurou se basear nas propriedades dos contaminantes. Entretanto a síntese também pôde ser realizada em dois exemplos sem a caracterização dos contaminantes presentes, utilizando como meta a eficiência dos regeneradores.

Anexo III

Exemplos de Síntese de sistemas de tratamento distribuído de efluentes

Exemplo AIII.1: Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", **Computers and Chem. Eng**., vol 30, pp 650-673, 2006.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta, será resolvido o exemplo 2 do trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006), envolvendo dois contaminantes, duas correntes de efluentes e três técnicas de tratamento.

Os dados do problema estão apresentados nas Tabelas AIII.1 e AIII.2, as quais contêm dados referentes à vazão e concentração de contaminantes das correntes de efluentes e eficiência das técnicas de tratamento viáveis. A concentração de descarte dos contaminantes A e B é de 10 ppm A e 10 ppm B.

Tabela AIII.1 – Dados das correntes de efluentes da Figura AII4.2

Operação	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)	Δm (kg/h)
2	A	54,7	40,5	1,810
	B	63,4		2,163
3	A	56,2	4,5	0,208
	B	66,7		0,255

Tabela AIII.2 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$\%RR_B$
T1	95	0
T2	80	90
T3	0	95

A Tabela AIII.3 apresenta os dados para avaliação econômica.

Tabela AIII.3 – Dados para avaliação econômica

	IC	OC	α
T1	16800	1	0,7
T2	24000	0,033	0,7
T3	12600	0,0067	0,7

Outros dados adicionais:

Custo água limpa: 1$/t

Fator de anualização do custo de investimento em tratamentos: 0,1

Tempo de operação: 8000 h/a

Os passos do algoritmo Diagrama de Fontes de Rejeitos (DFR) foram aplicados para síntese do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Entretanto como o problema apresenta múltiplos contaminantes foi necessária uma etapa inicial para definir o contaminante de referência conforme item 4.3.3. Neste exemplo o contaminante de referência é o contaminante A porque este possui a menor quantidade de massa a ser removida e, conseqüentemente, gera a menor vazão total tratada e o menor custo anual total, considerando que o custo total do tratamento aumenta com a vazão de efluente tratada e que os contaminantes encontram-se simultaneamente nas correntes. Assim, no caso de problemas com múltiplos contaminantes, a síntese é realizada para o contaminante com menor carga a ser removida para obter a mínima vazão de efluente. Assim o algoritmo será aplicado para o contaminante de referência A.

Passo inicial: O contaminante de referência é o contaminante A porque tem menor carga a ser removida.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante de referência, conforme mostra a Figura AIII.1.

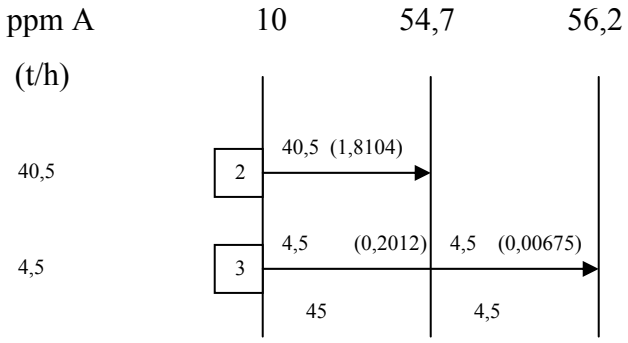


Figura AIII.1– DFR para contaminante de referência A

Passo 4: Determinar a concentração *pinch*. A concentração pinch é 54,7 ppm A.

A partir da concentração *pinch* e da eficiência das técnicas de tratamento T1 e T2 são calculadas as concentrações de saída das correntes de efluentes. A técnica de tratamento T3 não é viável para o contaminante A. Utilizando o tratamento T1 obtêm-se efluente tratado com 2,74 ppm A e com o tratamento T2 obtêm-se efluente tratado com 10,94 ppm A.

Passo 5: Construir novo DFR incluindo as concentrações de saída dos efluentes tratados em T1 e T2, conforme mostra a Figura AIII.2.

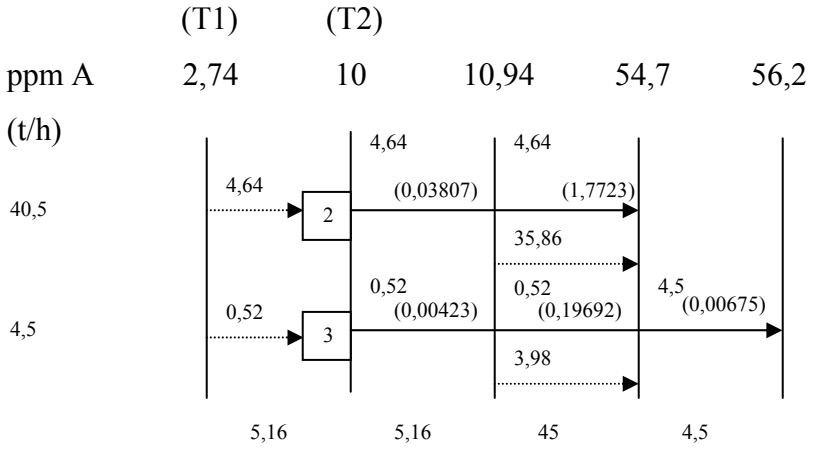


Figura AIII.2 – DFR para contaminante de referência A

O calculo da vazão tratada é realizada em um intervalo de cada vez. O primeiro intervalo apresenta duas correntes de efluentes (3 e 2).

Na ausência de efluentes internos disponíveis para mistura, deve-se utilizar o efluente obtido após tratamento externo (efluente externo). Este problema apresenta múltiplas técnicas de tratamento, assim conforme o item 4.3.2 deve-se utilizar primeiro o efluente externo com menor concentração, ou seja, proveniente da técnica de tratamento T1 com 2,74 ppmA. A equação 4.4 é então utilizada para calcular a vazão de efluente tratada pela técnica T1. A vazão de efluente tratada na operação 2 pela técnica T1 é de 4,64 t/h. Ainda neste intervalo, utilizando a equação 4.4, a vazão de efluente da corrente 3 tratada pela técnica T1 é de 0,52 t/h.

No intervalo seguinte têm-se apenas duas correntes de efluentes, as correntes 2 e 3. A vazão tratada de 4,64 proveniente do intervalo anterior não é suficiente para atender a quantidade de massa neste intervalo. Assim, utilizando a equação 4.6, são tratados 35,86 t/h de efluente da operação 2 pela técnica T2. Na operação 3, neste intervalo, a vazão de 0,52 t/h também não é suficiente para remover toda a quantidade de massa, sendo necessário tratar 3,98 t/h de efluente da corrente 3 pela técnica T2.

No último intervalo existe apenas a corrente de efluente 3, e utilizando a equação 4.2 a vazão proveniente do intervalo anterior remove toda a quantidade de massa neste intervalo.

Passo 6: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura AIII.3.

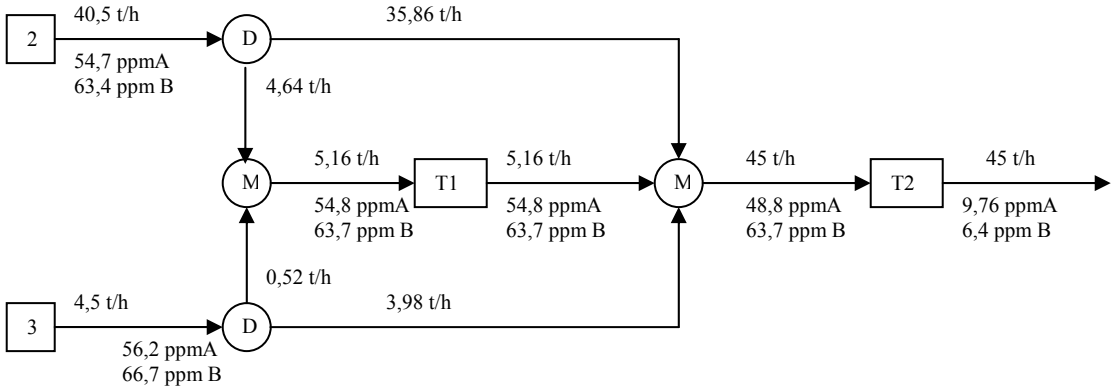


Figura AIII.3 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes, contaminante de referência A

A vazão tratada no fluxograma da Figura AIII.3 para o contaminante de referência A é de 50,2 t/h.

O algoritmo para síntese do tratamento distribuído de efluentes foi aplicado utilizando o contaminante B como referência.

Passo inicial: contaminante de referência B para comparar com o resultado obtido na Figura 4.3 para o contaminante de referência A.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante, conforme mostra a Figura AIII.4.

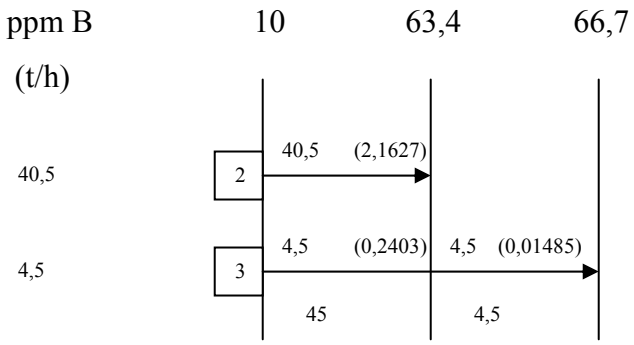


Figura AIII.4 – DFR para contaminante de referência B

Passo 4: Determinar a concentração *pinch*. A concentração pinch é 63,4 ppm B.

A partir da concentração *pinch* e da eficiência das técnicas de tratamento são calculadas as concentrações de saída das correntes de efluentes utilizando os tratamentos T2 e T3. O tratamento T1 não remove o contaminante B. Utilizando o tratamento T2 obtêm-se água regenerada com 6,34 ppm B e com o tratamento T3 obtêm-se água regenerada com 3,17 ppm B.

Passo 5: Construir novo DFR incluindo as concentrações de saída dos regeneradores T2 e T3, conforme mostra a Figura AIII.5.

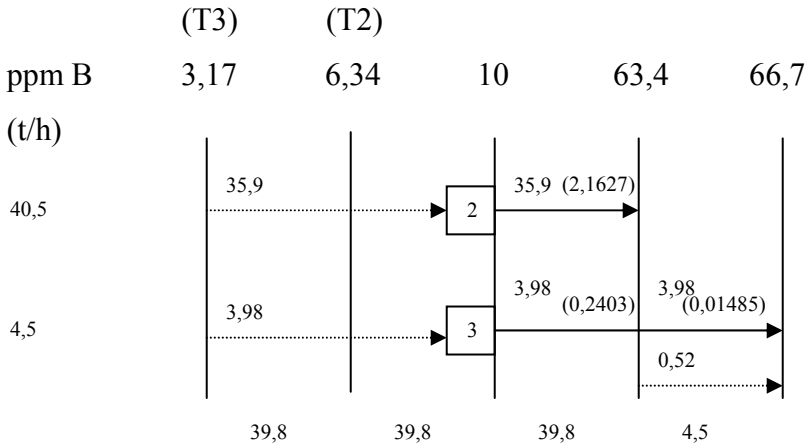


Figura AIII.5 – DFR para contaminante de referência B

O calculo da vazão tratada é realizada em um intervalo de cada vez. O primeiro intervalo apresenta duas correntes de efluentes (3 e 2).

Na ausência de efluentes internos disponíveis para mistura, deve-se utilizar o efluente obtido após tratamento externo T3 (efluente externo) de 3,17 ppm B. Este problema apresenta múltiplas técnicas de tratamento, assim conforme o item 4.3.2 deve-se utilizar primeiro o efluente externo com menor concentração, ou seja, proveniente da técnica de tratamento T3 com 3,17 ppmB. A equação 4.4 é então utilizada para calcular a vazão de efluente tratada nas operações 2 e 3 pela técnica T3, que são de 35,9 t/h e 3,98 t/h respectivamente.

No intervalo seguinte têm-se apenas a corrente de efluente 3, a vazão do intervalo anterior não é suficiente para remover toda a quantidade de massa. Assim, utilizando a equação 4.5, a vazão de efluente da corrente 2 misturada com a corrente 3 é de 0,52 t/h.

Passo 6: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura AIII.6.

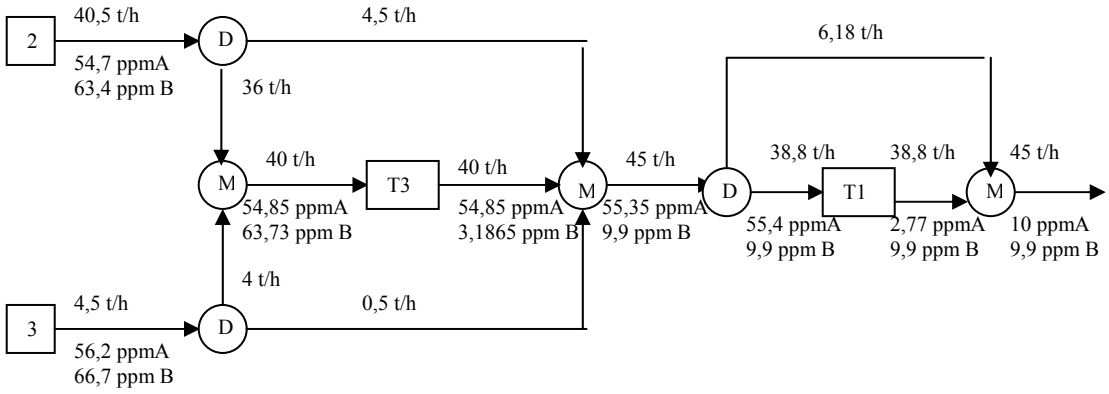


Figura AIII.6– Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes, contaminante de referência B

A vazão tratada no fluxograma da Figura AIII.6 para o contaminante de referência B é de 78,8 t/h.

A vazão tratada utilizando o contaminante B como referência é maior que com o contaminante A porque a quantidade de massa total a ser removida do contaminante B é

maior que a do contaminante A, gerando fluxogramas com maior vazão de efluente para tratamento.

O algoritmo apresentado no item 4.3.5 para a síntese do DFR simultânea para múltiplos contaminantes será aplicado a este exemplo.

Passo 1: Ordenar as concentrações dos contaminantes, se necessário escolher um referência, conforme mostra a Figura AIII.7.

Passo 2: Representar as correntes de efluentes por setas com início na concentração de descarte até a concentração dos contaminantes no efluente. Indicar as vazões das correntes de efluentes no lado esquerdo do diagrama, conforme mostra a Figura 4.28.

Passo 3: Calcular a quantidade de massa removida em cada intervalo, conforme mostra a Figura 4.28.

Passo 4: Determinar a concentração *pinch*. A concentração *pinch* para cada contaminante é igual à menor concentração de saída do contaminante em todas as correntes de efluentes.

Neste caso, as concentrações *pinch* são 54,7 ppmA para o contaminante A é e 63,4 ppmB para o contaminante B.

A partir destas concentrações *pinch* e da eficiência das técnicas de tratamento T1, T2 e T3 apresentadas na Tabela AIII.4, as concentrações do efluente tratado são mostradas na Tabela 4.21.

Tabela AIII.4 – Concentração de efluente tratado

Concentrações	Tratamento T1	Tratamento T2	Tratamento T3
Contaminante A	2,74	10,94	0
Contaminante B	0	6,34	3,17

Passo 5: Síntese do DFR conforme mostra a Figura AIII.7.

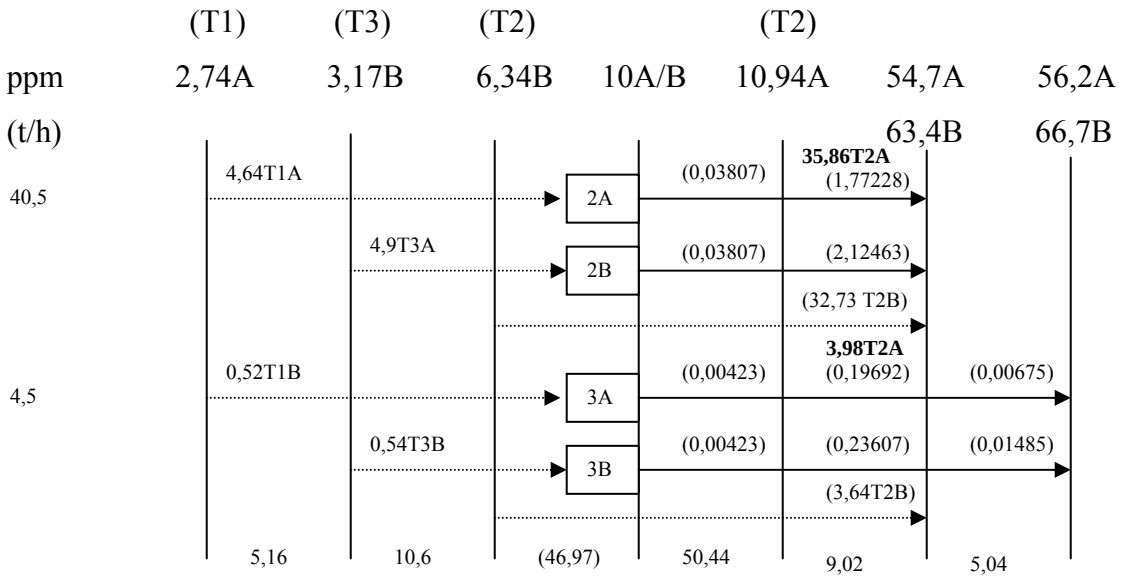


Figura AIII.7 – DFR para múltiplos contaminantes

Na Figura AIII.7 a vazão de efluente proveniente das operações 2 e 3 tratada em T1 é 5,16 t/h. O tratamento T1 remove apenas o contaminante A, o contaminante B foi removido em T3. A vazão de efluente proveniente das operações 2 e 3 tratada em T3 é de 5,44 t/h.

No intervalo seguinte têm-se duas técnicas de tratamento disponíveis para remoção de cada contaminante, ou seja, os tratamentos T1 e T2 para o contaminante A e os tratamentos T2 e T3 para o contaminante B. A regra 3 recomenda utilizar o tratamento que remove simultaneamente os dois contaminantes, tratamento T2. Na operação 2, as vazão tratada em T2 calculada pela equação 4.6, é de 35,9 t/h para o contaminante A. A vazão de efluente tratada para remoção de B seria menor, 32,7 t/h, mas esta vazão não seria suficiente para remover toda quantidade de massa do contaminante A neste intervalo e seria necessário incluir mais um tratamento para o contaminante A, tratamento T1 com vazão de 2,74t/h, com uma vazão total de efluente tratada em T2 e T1 de 35,5 t/h para operação 2 neste intervalo. Nesta situação a escolha da configuração ótima dependeria de uma análise do custo anual total porque o tratamento T1 apresenta um custo aoperacional maior que T2, mas um custo investimento menor. De acordo com o item 4.3.5 utilizou-se para síntese do

fluxograma da Figura 4.8 apenas o tratamento T2 com vazão de efluente tratada de 35,9 t/h porque garante a remoção de ambos contaminantes.

Na operação 3, a vazão tratada em T2 calculada pela equação 4.6, é de 3,98 t/h para o contaminante A e de 3,64 t/h para o contaminante B. A vazão tratada tem que ser a mesma porque os contaminantes estão juntos na mesma corrente de efluente. De acordo com item 4.3.5, foi tratada a maior vazão de efluente, 3,98 t/h, para garantir a remoção da quantidade de massa de ambos contaminantes neste intervalo, ainda que o contaminante B seja descartado com concentração menor que meta de 10 ppmB.

No último intervalo a vazão proveniente dos intervalos anteriores das operações 2 e 3 são suficientes para remoção da quantidade de massa dos contaminantes.

Passo 6: A síntese do fluxograma para múltiplos contaminantes é apresentada na Figura AIII.8. A construção do fluxograma seguiu a seqüência de tratamento do último para o primeiro intervalo do DFR da Figura AIII.7. Assim, o primeiro tratamento utilizado para a síntese é T2, conforme mostra a Figura 4.8.

Após tratar 35,86 t/h da corrente 2 e 3,98 t/h da corrente 3 em T2, sobram 5,16 t/h de efluente que seguem para tratamento em T1. Neste mesmo intervalo do DFR são tratados 5,44 t/h de efluente em T3.

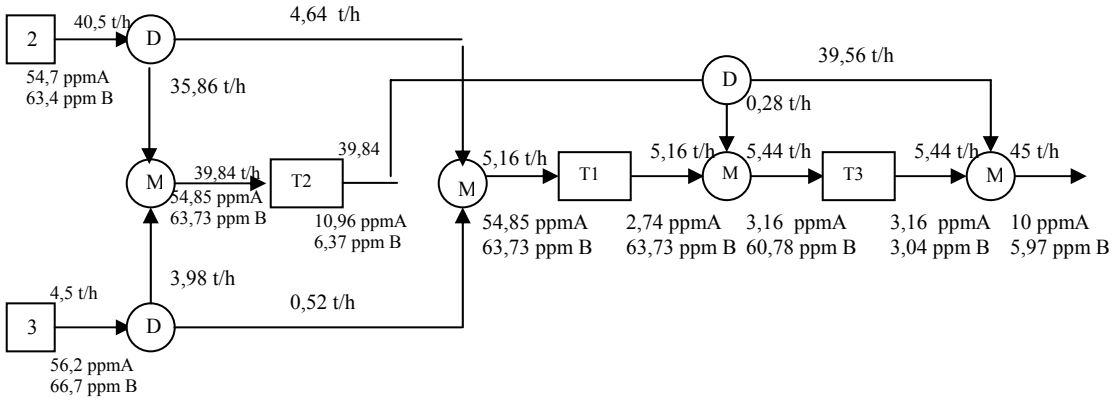


Figura AIII.8 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes, síntese simultânea com múltiplos contaminantes

A vazão de efluente tratada no fluxograma da Figura AIII.8 é de 50,4 t/h, quase igual a vazão tratada do fluxograma da Figura AIII.3 com o contaminante de referência A.

Note que a vazão de efluente tratada em T3, no qual é removido o contaminante B pode ser reduzida uma vez que a concentração de descarte de B está menor que a meta de 10ppm B para descarte. O ajuste da vazão tratada em T3 é realizado através balanço de massa no último misturador, conforme mostra a Figura 4.30. Observe também que a corrente de efluente tratada em T2 pode ser deslocada e ser misturada à jusante de T3 para ajustar também a concentração de descarte do contaminante A, conforme mostra a Figura AIII.9.

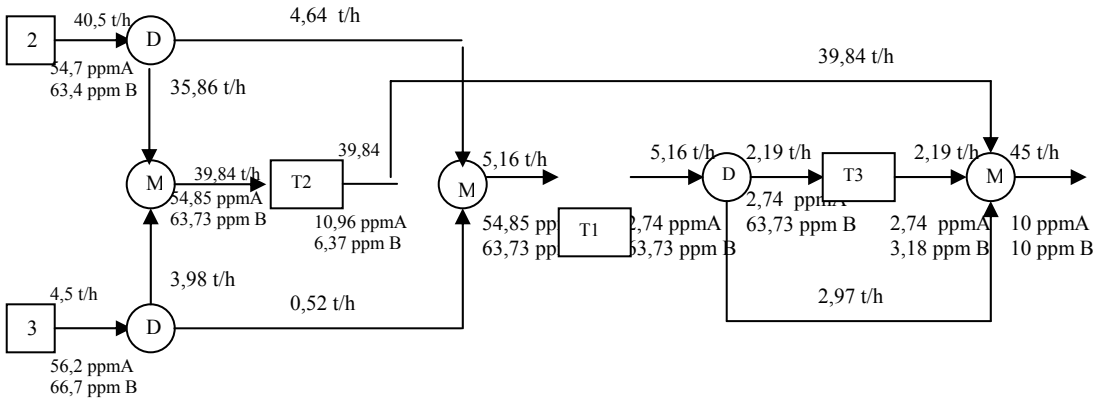


Figura AIII.9 – Fluxograma para tratamento distribuído de efluentes, síntese simultânea com múltiplos contaminantes com ajuste de vazões

A vazão de efluente tratada no fluxograma da Figura AIII.9 é de 47,2 t/h.

Passo 7: A evolução do fluxograma através substituição de técnica de tratamento não é viável. A inversão de duas técnicas de tratamento adjacentes, neste caso de T3 com T1 não reduziria a vazão tratada nem os custos, conforme mostra a Figura AIII.10.

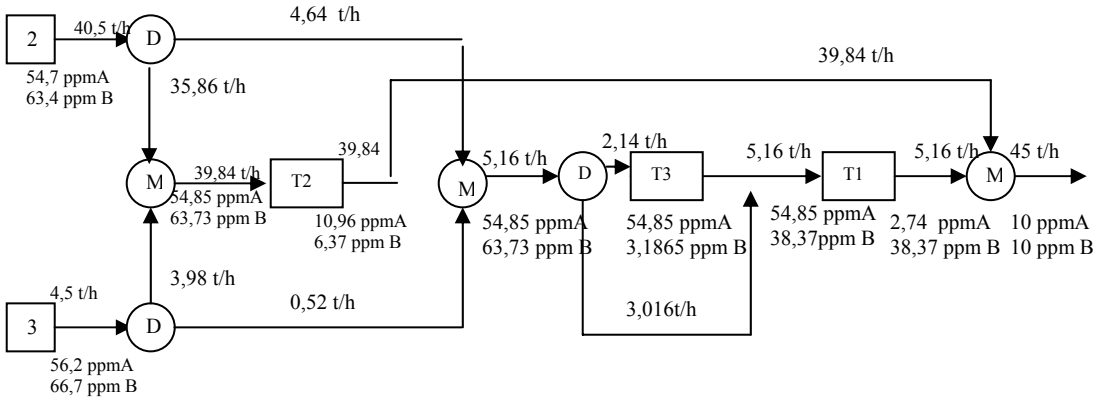


Figura AIII.10 – Evolução do fluxograma da Figura AIII.9 para tratamento distribuído de efluentes, síntese simultânea com múltiplos contaminantes

A vazão de efluente tratada no fluxograma da Figura AIII.10 é de 47,1 t/h, com by-pass no tratamento T1 a vazão tratada não é reduzida, 47,09 t/h.

Síntese do DFR com Tratamentos em série

O objetivo de utilizar tratamentos em série é disponibilizar concentrações de efluente tratado menores que a concentração de descarte. A concentração de A após tratamento T2 é 10,94ppmA, ou seja, no primeiro intervalo das correntes de efluentes o tratamento T2 não está disponível para uso. Para torná-lo disponível e menor que a concentração de descarte foi calculada a concentração do contaminante A, após um segundo tratamento em série com T2, a qual é 2,188ppm A e 0,634ppm B. Assim, a concentração dos contaminantes no efluente externo tratado em série de tratamentos T2, pode ser usada para cálculo da vazão. Note que agora a concentração de A após tratamento em série com T2 está disponível para síntese do DFR desde o primeiro intervalo das correntes 2 e 3, conforme mostra a Figura AIII.11a.

A Figura AIII.11b mostra o DFR com o tratamento T2 em série. As concentrações de T2, 0,634ppmBT2 e 2,188 ppm AT2, referem-se a uma seqüência de dois tratamentos em série com T2.

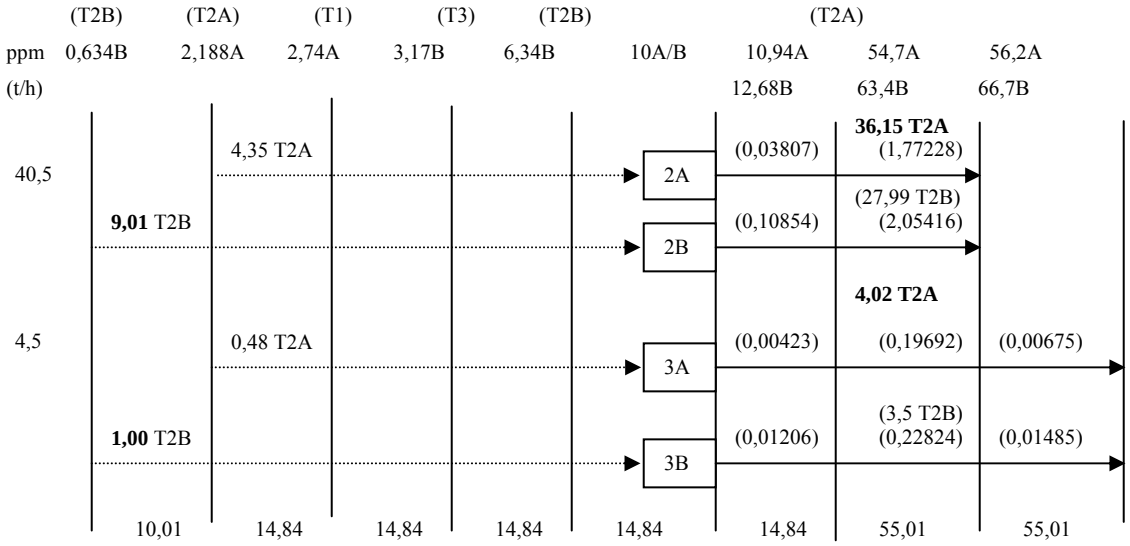


Figura AIII.11a – DFR para múltiplos contaminantes com tratamento T2 em série

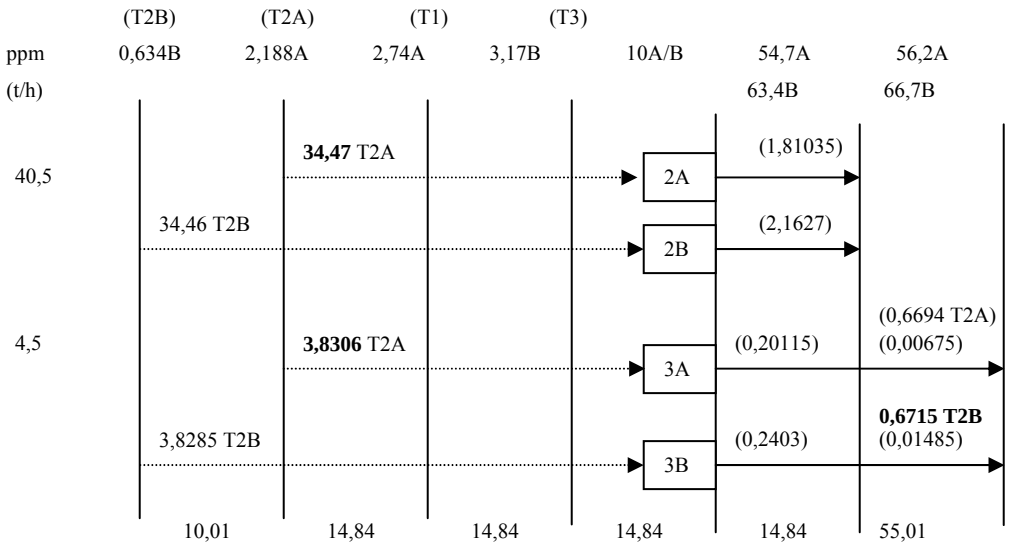


Figura AIII.11b– DFR para múltiplos contaminantes com tratamento T2 em série

A Figura AIII.12a mostra o fluxograma com tratamento T2 em série.

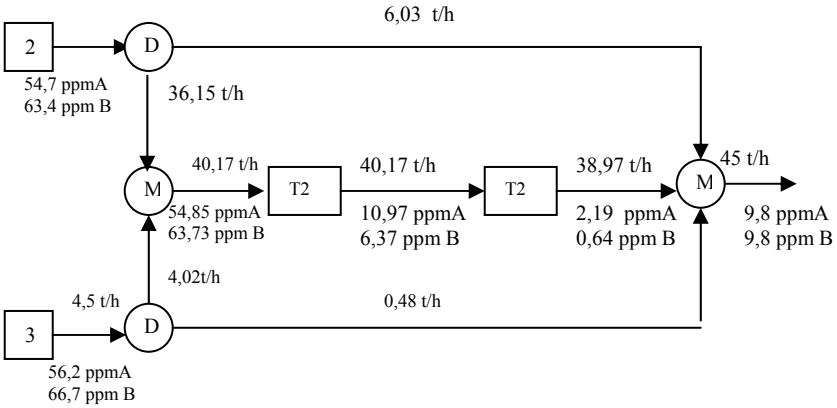


Figura AIII.12a – Fluxograma para múltiplos contaminantes com T2 em série

A vazão tratada na Figura AIII.12a é de 79,14 t/h.

A Figura AIII.12b mostra o fluxograma com tratamento T2 em série.

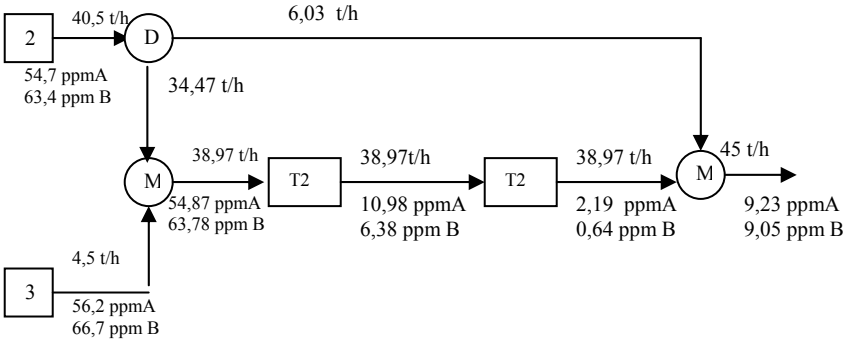


Figura AIII.12b – Fluxograma para múltiplos contaminantes com T2 em série

A vazão tratada na Figura AIII.12b é de 77,94 t/h.

A Tabela AIII.5 mostra o resultado da avaliação econômica dos fluxogramas gerados para o exemplo de Karuppiah e Grossmann (2006).

Tabela AIII.5 – Resultado da avaliação econômica

	Karuppiah e Grossmann, 2006	Figura AIII.3 (referência A)	Figura AIII.6 (referência B)	Figura AIII.8 (Múltiplos)	Figura AIII.9 (Múltiplos com ajuste)	Figura AIII.10 (Evolução Múltiplos)
Vazão T1 (t/h)	0	5,16	38,8	5,16	5,16	5,11
Vazão T2 (t/h)	65	45	0	39,84	39,84	39,84
Vazão T3 (t/h)	0	0	40	5,44	2,19	2,14
Custo	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)	(US$/ano)
Custo investimento total amortizado	44591,35	39770,12	38416,89	41076,81	39134,22	39063,244
Custo operacional total	17160	53160	312544	52089,34	51915,14	51512,464
Custo anual total	61.751,35	92.930,12	350.960,9	93.166,16	91.049,36	90.575,708
Vazão tratada (t/h)	65	50,16	78,8	50,44	47,19	47,09

O procedimento proposto permitiu a síntese de fluxogramas para tratamento distribuído de efluentes. O resultado obtido não pode ser comparado com o de Karuppiah e Grossmann (2006) porque os autores não consideram a regeneração de efluentes dentro da planta e utilizam apenas o máximo reuso. Os resultados apresentados na Tabela 4.22 representam a síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes para o exemplo 2 de Karuppiah e Grossmann (2006), a partir das correntes de efluentes geradas na síntese do fluxograma para regeneração e reuso cujo resultado está apresentado no Apêndice II, Figura AII4.2. O fluxograma gerado neste capítulo para regeneração e reuso não considerou a possibilidade de reciclo do efluente final da planta conforme proposto por Karuppiah e Grossmann. Esta opção de síntese do DFA com reciclo do efluente final foi realizada no apêndice AI, Figura AI4.1.7a.

Exemplo AIII.2: Karuppiah e Grossmann, "Global optimization for the synthesis of integrated water system in chemical process", **Computers and Chem. Eng**., vol 30, pp 650-673, 2006.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta, será resolvido o exemplo 3 do trabalho de Karuppiah e Grossmann (2006), envolvendo dois contaminantes, três correntes de efluentes e duas técnicas de tratamento.

Os dados do problema estão apresentados nas Tabelas AIII.6 e AIII.7, as quais contêm dados referentes à vazão e concentração de contaminantes das correntes de efluentes e eficiência das técnicas de tratamento viáveis. A concentração de descarte dos contaminantes A e B é de 10 ppm A e 10 ppm B.

Tabela AIII.6 – Dados das correntes de efluentes

Operação	Contaminante	C (ppm)	f(t/h)	Δm (kg/h)
2	A	60	3,35	0,201
	B	70		0,2345
3	A	56,6	4	0,2264
	B	66		0,264
4	A	64	63,64	4,073
	B	69,9		4,448

Tabela AIII.7 – Eficiência das técnicas de tratamento viáveis

Tratamento	$\%RR_A$	$\%RR_B$
T1	95	0
T2	0	90

Entretanto como o problema apresenta múltiplos contaminantes foi necessária uma etapa inicial para definir o contaminante de referência conforme item 4.3.3. Neste exemplo o contaminante de referência é o contaminante A porque possui a menor quantidade de massa a ser removida e conseqüentemente a menor vazão tratada.

Passos 1, 2 e 3: Dividir o problema em intervalos de concentração, limitado pela concentração de descarte do contaminante, conforme mostra a Figura 4.34. Representar as correntes de efluentes. Calcular a quantidade de massa que deve ser removida em cada intervalo.

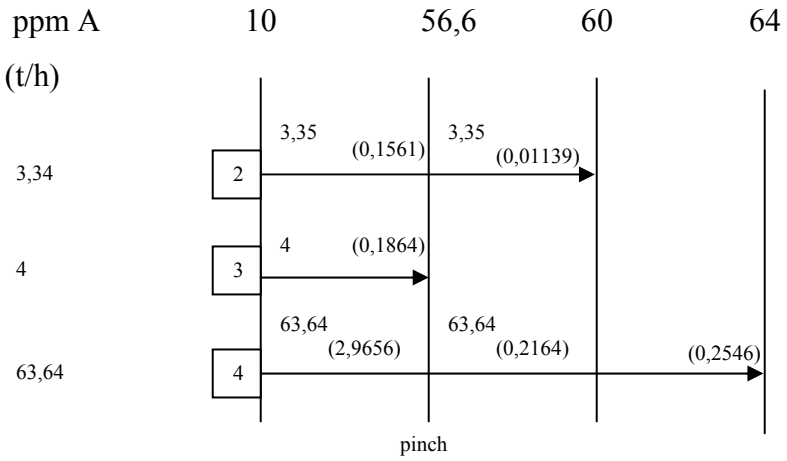


Figura 4.34 – DFR para contaminante de referência A

Passo 4: Determinar a concentração *pinch*. A concentração pinch é 56,6 ppm A. A partir da concentração *pinch* e da eficiência dos regeneradores são calculadas as concentrações de saída das correntes de efluentes utilizando os regeneradores T1 e T2. O tratamento T2 não remove o contaminante A. Utilizando o tratamento T1 obtêm-se água regenerada com 2,83 ppm A.

Passo 5: Construir novo DFR incluindo as concentrações de saída dos regeneradores T2 e T3, conforme mostra a Figura 4.35.

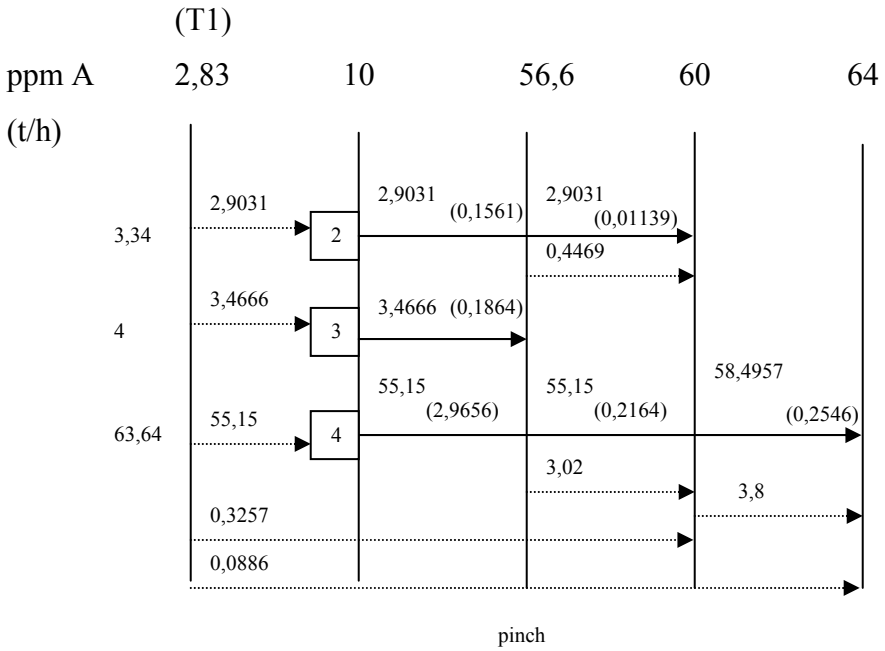


Figura 4.35 – DFR para contaminante de referência A

Passo 6: Construir o fluxograma final, conforme mostra a Figura 4.36.

Passo 7: Incluir no fluxograma o balanço do contaminante B, conforme mostra a Figura 4.36.

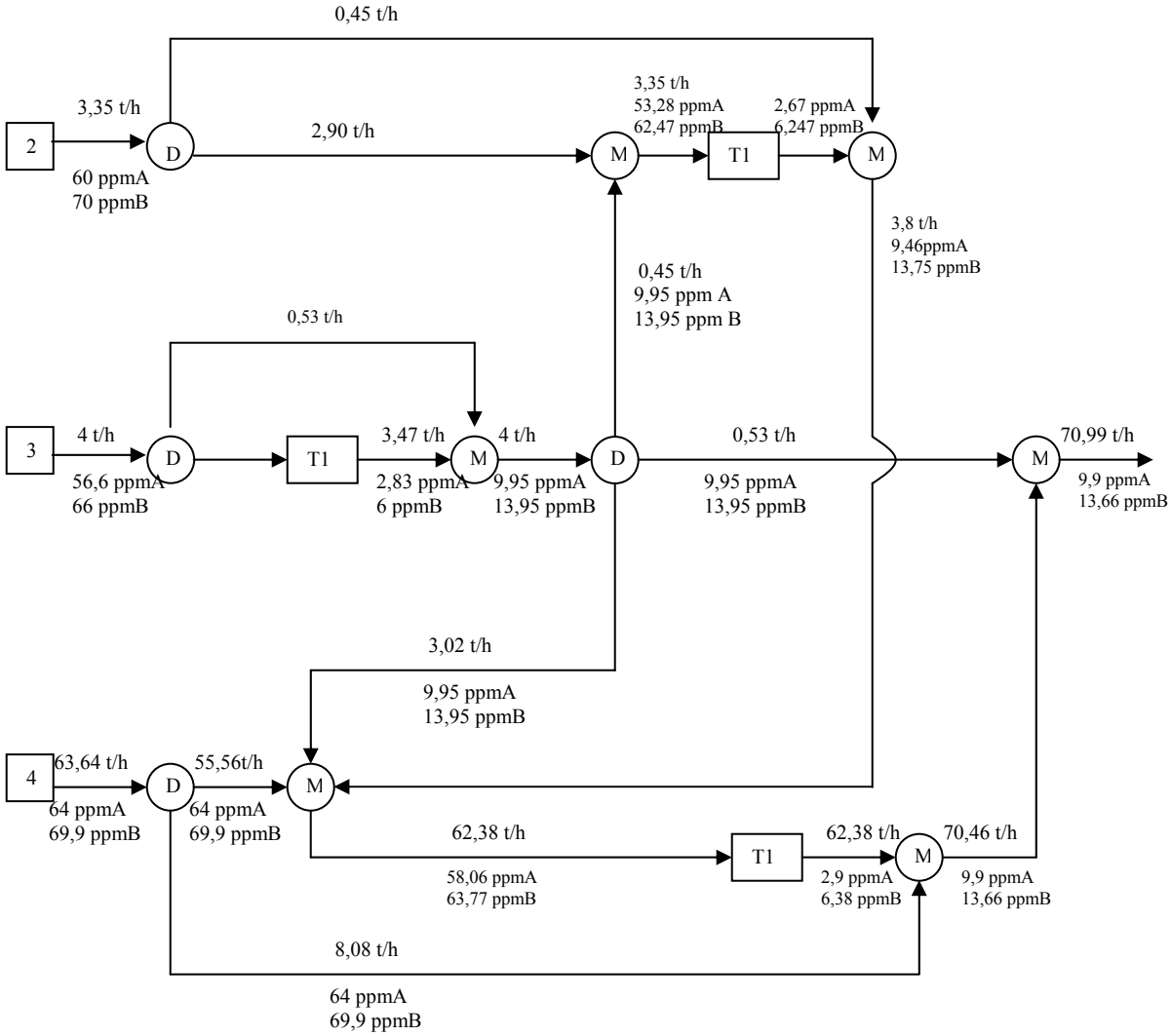


Figura 4.36 – Fluxograma para o contaminante de referência B

Anexo IV

Avaliação Econômica

A avaliação econômica consiste em estimar o custo anual total dos fluxogramas gerados. Para determinar o fluxograma com menor custo anual total, deve-se proceder a análise de custo anual total da planta. Para estimativa do custo total foram utilizados dois métodos: o método *Venturi profit*, embora não tenhamos a geração de lucros neste projeto e o método com base no preço de compra do equipamento.

1) Método *Venturi Profit*:

Estimativa do custo operacional:

Para o cálculo do custo operacional com água limpa e de efluente tratado será considerado apenas o custo de produção ou operacional representado pelas respectivas vazões de consumo de água limpa ou de efluente tratado, conforme a Eq. (AV.1).

$$C_{operacional} = [\Sigma(p_i * q_i)] * f_o \qquad (\$/a) \qquad \text{Eq.(AV.1)}$$

onde:

p_i – preço da do item ($\$/m^3$)

qi - taxa de consumo horário do item (kg/h):

f_o – fator anual de operação da planta (horas/ano): h/a

A tarifa da água CEDAE (p_i) é de R$/m^3 1,477773 e o cálculo do preço é distribuído em faixas de consumo. A vazão de consumo em cada faixa é multiplicada por um fator de diferenciação. Na Tabela 3.7 podem ser encontrados dados de custo da água CEDAE por faixa de consumo, conforme a Tabela AV.1.

Tabela V.1 – Tarifa da água CEDAE por faixa de consumo

Vazão de consumo	Fator de diferenciação	Preço (R$/m$^{3)}$
1 até 20 m^3/30 dias	1	1,477773
21 até 30 m^3/30 dias	2,20	3,251101
acima de 30 m^3/30 dias	3	4,433319

Admitindo-se ainda que as vazões de consumo de água limpa nos processos industriais sejam acima de 30m^3/mês, o preço da água (p_a) a ser reduzido é na faixa 3.

Adotou-se f_o de 8600 h/a e fator de Conversão: 1,00 $ = R$2,00.

O custo operacional com tratamento pode ser calculado através da Eq.(AV.1) utilizando o preço do tratamento em $/m^3 e a vazão de efluente a ser tratada (m^3/h).

Estimativa do custo de investimento com equipamentos de regeneração e tratamento final de efluentes:

A estimativa do investimento é realizada com base no índice *Inside batery limits* (ISBL) para cálculo do custo fixo, o qual é utilizado então no cálculo do custo de investimento do equipamento. O investimento em *Inside Battery Limits* (ISBL) envolve os investimentos relacionados com o processamento, conforme Eq (AV.2).

$$ISBL = f_T * f_L * f_D * \sum I_{Ei} \qquad \text{Eq.(AV.2)}$$

onde I_{Ei} é o preço de compra do equipamento i, em determinado ano e região. Os fatores f_T ,f_L , f_D correspondem respectivamente ao fator de diferenciação de região, do tipo de material e, de atualização de preço para o ano vigente da compra. Neste exemplo não são considerados os fatores f_T *e* f_L. Para comparar os fluxogramas o fator f_L (4,8 para fluido) será sempre o mesmo, portanto não é necessário considerá-lo nos cálculos do *ISBL*. O fator f_D foi calculado pelo índice Marshall e Swift (M&S) para atualização dos preços de compra (I_{Ei}) a partir da capacidade do equipamento.

A Eq (AV.3) foi utilizada para estimar o preço de compra dos equipamentos, considerando a capacidade com base em 1m^3 de efluente contra a vazão em m^3/h deste para ser tratado. A estimativa de custo do equipamento a partir da relação logarítmica seguindo a

regra dos fatores (six-tenths-factors rule), conforme Eq (AV.3) (Peters e Timmerhaus (1991)).

$$I\,equip\,a = I\,equip\,b\left(\frac{capac.equip.a}{capac.equip.b}\right)^{0,6} \qquad \text{Eq. (AV.3)}$$

onde a capacidade do equipamento pode ser a vazão, Ia é o custo do equipamento no ano atual e Ib é o custo do equipamento no ano base. O índice 0,6 é valor médio de compra de equipamentos. Este expoente pode variar entre 0,2 a 1,0. Na literatura este expoente têm sido adotado como sendo igual a 0,7 (Takama et al. (1980), Wang e Smith (1994), Gunaratnam et al. (2005), Karuppiah e Grossmann (2006)).

A Eq.(AV.4) mostra a expressão usada para estimar e atualizar o preço do equipamento. O preço do equipamento (I_{Ei}) é estimado a partir do preço base (I_{base}) para determinada capacidade do equipamento, neste caso representada pela vazão (f). O preço de compra foi atualizado considerando o índice de Marshall and Swift (M&S). Foi adotado o expoente igual a 0,7. A expressão para o preço atual do equipamento é calculada pela Eq (AV.4).

$$I_{Ei} = \frac{I_{base}}{f_{base}^{0,7}} * \frac{M\ \&\ S_{atual}}{M\ \&\ S_{base}} * f_{atual}^{0,7} \qquad \text{Eq.(AV.4)}$$

O ISBL considerando o fator f_D calculado pelo índice Marshall and Swift (f_D = *M&S(2005)/M&S(ano base)*) é, conforme Eq. (AV.5).

$$ISBL = f_D \sum I_{Ei} \qquad \text{Eq.(AV.5)}$$

onde f_D é um fator de atualização de preços para ano vigente e foi calculado através da relação entre os índices de custo de Marshal&Swift Index divulgado na revista Chemical Engineering. Como na Equação (AV.4) o preço já está atualizado pelo índice M&S, o *ISB*L seria apenas a soma dos preços dos equipamentos. O investimento fixo pode ser calculado pela Eq. (AV.6).

Eq.(AV.6)

$I_{fixo} = 1{,}81 * ISBL$

Estimativa de Custo anual total:

O custo anual total é calculado pela Eq. (AVI.7).

$$\text{Custo anual total} = 1{,}37 * C_{\text{operacional (água limpa +tratamentos)}} + 0{,}104 * I_{fixo} \qquad \text{Eq.(AV.7)}$$

Os resultados da avaliação econômica estão apresentados no Capítulo 3.

Estimativa do investimento com equipamentos de regeneração e tratamento final de efluentes:

Os dados econômicos para a maioria dos tratamentos foi encontrada para os anos de 1994, 1998, 1999. A Tabela AV.2 mostra o índice M&S a cada ano.

Tabela AV.2 – Índice M&S

ANO	M&S
1990	915,1
1991	930,6
1992	943,1
1993	964,2
1994	993,4
1995	1027,5
1996	1039,1
1997	1056,8
1998	1061,9
1999	1068,3
2000	1089
2001	1093,9
2002	1104,2
2003	1123,6
2004	1178,5
2005	1244,5

O índice de M&S é utilizado para atualizar o preço de compra dos equipamentos. A estimativa de custo do equipamento para a capacidade atual é realizada a partir da relação logarítmica seguindo a regra dos fatores (six-tenths-factors rule), conforme Eq. (AV.3) extraída de Peters e Timmerhaus (1991).

2) Método de percentagem do preço do equipamento:

Para o cálculo do custo operacional com água limpa e de efluente tratado foi considerada a Eq. (AV.1). As porcentagens para cálculo custo fixo e variável que compõem o custo operacional da planta não foram utilizados.

A estimativa do investimento foi realizada em função da percentagem do preço de compra do equipamento conforme Tabela 17 (Capítulo 6, Peters e Timmerhaus, 1991). Este método requer o preço de compra do equipamento para o cálculo do custo de investimento. Foram consideradas as porcentagens relativas a uma planta de processamento de fluido conforme indicado na Tabela AV3.

Tabela AV.3 - Custo investimento

custo de investimento fixo	**% preço equipamento**
	planta processamento de fluido (%)
custo diretos	
preço equipamento	100
instalação	47
instrumentação e controle	18
tubulações	66
eletricidade	11
construções	18
melhorias na planta	10
unidades auxiliares	70
fundações	6
Total custo diretos	
custos indiretos	
engenharia e supervisão	33
despesas com construção	41
total custos indiretos	
total custo diretos e indiretos	
taxa contratual, 5%(D+I)	21
contigencias, 10% (D+I)	42
custo investimento fixo total	
investimento mão obra	(15% do capital de investimento total)
capital investimento total =	**inv. fixo total + inv. mão obra**

A Tabela AV.4 apresenta os dados de custo utilizados.

Tabela AV.4 – Dados para avaliação econômica

Tratamento	Custo operacional ($/m^3)	Custo investimento ($)	Capacidade (m^3/h)	Referência
Coagulação – Sedimentação – Filtração	0,0067	4220* $12600f^{0,7}$	0,64	Takama et al. ,1980. *Henriksen et al. 1998.
Troca iônica	0,00021136	0,2642	372,86	Becvar et al. e Doeer et al (1998)
Osmose reversa	0,5283**	21360	945,83	M. Wilf and Klinko. Desalination, 117, p. 323-331, 1998. ** Doeer et al (1998)
Stripping	f	$16800\,f^{0,7}$		Wang e Smith (1994), Takama et al. ,1980
Flotação	0,005 a 0,0264			
Tratamento Biológico	0,0067	$12600\,f^{0,7}$		Gunaratnamm et al. (2005)
Floculação com troca iônica	0,0067	4220*	0,64	*K. Henrisen et al., Separation of liquid pig Manure by flocculation and íon Exchange part 2: pilot –scale system. Journal Agric. Eng. Res. 69, p. 127-131, 1998.
Separador água óleo	0 (zero)	$4800\,f^{0,7}$		Takama et al. ,1980
API	0 (zero), 0,12 $/t	$4800\,f^{0,7}$		Gunaratnamm et al. (2005), Koppol et al. (2003).

O custo anual total foi calculado pela Eq. (AVI.8).

Custo anual total = Custo operacional total + Custo de investimento total Eq.(AV.8)

As Tabelas AV.3, AV.4, AV.5, AV.6 e AV.7 mostram os resultados do custo anual total referentes aos fluxogramas das Figura 3.1, Figura 3.2, Figura 3.3, Figura 3.5 e Figura 3.7 mostradas no Capítulo 3.

Tabela AV.3 – Avaliação econômica da Figura 3.1

M&S	M&S atual	Vazão (t/h)	I_{ei} ($)	Vazão atual (t/h)	IC ou I_{ei} ($)	OC ($/m3)	preço água (R$/m3)	vazão água limpa (t/h)	Custo operacional água limpa ($/a)	Custo operacional tratamento ($/a)	Custo operacional total ($/a)	tratamentos
							1,477773	110	2.096.516,87	0,00	2.099.743,59	
1061,9	1244,5	0,64	4220	56	113143,44	0,0067				3.226,72		CFS
										0,00		
										0,00		
										0,00		
										0,00		
										0,00		
										0,00		

total I_{ei}
113143,44

Tabela 17 Peters and Timmerhaus(4.ªedição),cap6,p183 **Método C**

custo de investimento fixo **% of delivered equipment cost**

		planta processamento de fluido (%)
custo diretos		
preço equipamento	113.143,44	100
instalação	53.177,42	47
instrumentação e controle	20.365,82	18
tubulações	74.674,67	66
eletricidade	12.445,78	11
construções	20.365,82	18
melhorias na planta	11.314,34	10
unidades auxiliares	79.200,41	70
terreno	6.788,61	6
Total custo diretos	391.476,29	
custos indiretos		
engenharia e supervisão	37.337,33	33
despesas com construção	46.388,81	41
Total custos indiretos	83.726,14	
Total custo diretos e indiretos	475.202,44	
taxa contratual, 5%(D+I)	23.760,12	21
contigencias, 10% (D+I)	47.520,24	42
custo investimento fixo total	546.482,80	

investimento mão obra	(10 a 20% do capital de investimento total)		81.972,42	(15% do capital investimento fixo)
Custo de investimento total=	**custo investimento fixo total +**	**mão de obra**		628.455,22

custo anual total = custo investimento total + custo operacional total

custo anual total =	2.728.198,81

Tabela AV.4 – Avaliação econômica da Figura 3.2

M&S	M&S atual	Vazão base (t/h)	I_{ei} ($)base	Vazão atual (t/h)	IC ou I_{ei} ($)	OC ($/m3)	preço água (R$/m3)	vazão água limpa (t/h)	Custo operacional água limpa ($/a)	Custo operacional tratamento ($/a)	Custo operacional total ($/a)	tratamento
							1,477773	104,5	1.991.668,88	0,00	2.199.220,93	
										0,00		
1061,9	1244,5	945,83	21360	45	2969,56	0,5283				204.452,10		OI
1061,9	1244,5	1,53	4220	53,8	59770,56	0,0067				3.099,96		CFS*
										0,00		
										0,00		
										0,00		
										0,00		

total I_{ei}
62740,12

Tabela 17 Peters and Timmerhaus(4.ªedição),cap6,p183 **Método C**
custo de investimento fixo **% of delivered equipment cost**

		planta processamento de fluido (%)
custo diretos		
preço equipamento	62.740,12	100
instalação	29.487,86	47
instrumentação e controle	11.293,22	18
tubulações	41.408,48	66
eletricidade	6.901,41	11
construções	11.293,22	18
melhorias na planta	6.274,01	10
unidades auxiliares	43.918,08	70
terreno	3.764,41	6
Total custo diretos	217.080,81	
custos indiretos		
engenharia e supervisão	20.704,24	33
despesas com construção	25.723,45	41
Total custos indiretos	46.427,69	
Total custo diretos e indiretos	263.508,50	
taxa contratual, 5%(D+I)	13.175,43	21
contigencias, 10% (D+I)	26.350,85	42
custo investimento fixo total	303.034,78	

investimento mão obra (10 a 20% do capital de investimento total) 45.455,22 (15% fixed capital investiment)
capital investimento total = **custo investimento fixo total +** **mão de obra** 348.490,00

custo anual total = custo investimento + custo operacional
custo anual total = 2.547.710,93

Tabela AV.5 – Avaliação econômica da Figura 3.3

M&S	M&S atual	Vazão (t/h)	I_{ei} ($)	Vazão atual (t/h)	IC ou I_{ei} ($)	OC ($/m3)	preço água (R$/m3)	vazão água limpa (t/h)	Custo operacional água limpa ($/a)	Custo operacional tratamento ($/a)	Custo operacional total ($/a)	tratamentos
							1,477773	104,5	1.991.668,88	0,00	2.208.335,73	
										0,00		
1061,9	1244,5	945,83	21360	45	2.969,56	0,5283				204.452,10		OI
1068,3	1244,5	50	1.865,00	53,8	2.286,91	0,0264				12.214,75		FLOTAÇÃO
										0,00		
										0,00		
										0,00		
										0,00		

total I_{ei} 5256,47

Tabela 17 Peters and Timmerhaus(4.ªedição),cap6,p183 **Método C**

custo de investimento fixo **% of delivered equipment cost**

		planta processamento de fluido (%)
custo diretos		
preço equipamento	5.256,47	100
instalação	2.470,54	47
instrumentação e controle	946,16	18
tubulações	3.469,27	66
eletricidade	578,21	11
construções	946,16	18
melhorias na planta	525,65	10
unidades auxiliares	3.679,53	70
terreno	315,39	6
Total custo diretos	18.187,39	
custos indiretos		
engenharia e supervisão	1.734,64	33
despesas com construção	2.155,15	41
Total custos indiretos	3.889,79	
Total custo diretos e indiretos	22.077,18	
taxa contratual, 5%(D+I)	1.103,86	21
contigencias, 10% (D+I)	2.207,72	42
custo investimento fixo total	25.388,75	

investimento mão obra (10 a 20% do capital de investimento total) 3.808,31 (15% do capital investimento total)

capital investimento total = **custo investimento fixo total +** **mão de obra** 29.197,06

custo anual total = custo investimento + custo operacional

custo anual total =	2.237.532,79

Tabela AV.6 – Avaliação econômica da Figura 3.5

M&S	M&S atual	Vazão (t/h)	I_{ei} ($)	Vazão atual (t/h)	IC ou I_{ei} ($)	OC ($/m3)	preço água (R$/m3)	vazão água limpa (t/h)	Custo operacional água limpa ($/a)	Custo operacional tratamento ($)	Custo operacional total ($)	tratamentos
1061,9	1244,5	945,83	21360	35	2.490,53	0,5283	1,477773	165,7	3.158.341,10	159.018,30	3.317.359,40	OI
1061,9	1244,5	945,83	21360	56	3.460,79	0,5283				254.429,28		OI
1061,9	1244,5	945,83	21360	10	1.036,20	0,5283				45.433,80		OI
1061,9	1244,5	945,83	21360	35	2.490,53	0,5283				159.018,30		OI
1061,9	1244,5	945,83	21360	33,9	2.435,47	0,5283				154.020,58		OI
1061,9	1244,5	1,53	4220	7	14.338,65	0,0067				403,34		CFS
										0,00		
										0,00		
					total I_{ei}					total do COT		
					11.913,51					772.323,60		

Tabela 17 Peters and Timmerhaus(4.ªedição),cap6,p183 **Método C**

custo de investimento fixo **% of delivered equipment cost**

		planta processamento de fluido (%)
custo diretos		
preço equipamento	11.913,51	100
instalação	5.599,35	47
instrumentação e controle	2.144,43	18
tubulações	7.862,92	66
eletricidade	1.310,49	11
construções	2.144,43	18
melhorias na planta	1.191,35	10
unidades auxiliares	8.339,46	70
terreno	714,81	6
Total custo diretos	41.220,75	
custos indiretos		
engenharia e supervisão	3.931,46	33
despesas com construção	4.884,54	41
Total custos indiretos	8.816,00	
Total custo diretos e indiretos	50.036,74	
taxa contratual, 5%(D+I)	2.501,84	21
contigencias, 10% (D+I)	5.003,67	42
custo investimento fixo total	57.542,26	

investimento mão obra (10 a 20% do capital de investimento total) 8.631,34 (15% do capital investimento total)

capital investimento total = **custo investimento fixo total +** **mão de obra** 66.173,59

custo anual total = custo investimento + custo operacional

custo anual total =	3.383.533,00

Tabela AV.7 – Avaliação econômica da Figura 3.7

M&S	M&S atual	Vazão (t/h)	I_{ei} ($)	Vazão atual (t/h)	IC ou I_{ei} ($)	OC ($/m3)	preço água (R$/m3)	vazão água limpa (t/h)	Custo operacional água limpa ($/a)	Custo operacional tratamento ($)	Custo operacional total ($)	tratamentos
							1,477773	92,3	1.759.096,96	0,00	1.913.088,72	
										0,00		
										0,00		
1061,9	1244,5	945,83	21360	9,93	1031,12	0,5283				45.115,76		OI
993,4	1244,5	1,53	4220	3,71	4.206,02	1				31.906,00		STR
993,4	1244,5	1,53	4220	8,95	7.790,86	1				76.970,00		STR
										0,00		
										0,00		

total I_{ei}
1.031,12

Tabela 17 Peters and Timmerhaus(4.ªedição),cap6,p183 **Método C**
custo de investimento fixo **% of delivered equipment cost**

		planta processamento de fluido (%)
custo diretos		
preço equipamento	1.031,12	100
instalação	484,62	47
instrumentação e controle	185,60	18
tubulações	680,54	66
eletricidade	113,42	11
construções	185,60	18
melhorias na planta	103,11	10
unidades auxiliares	721,78	70
terreno	61,87	6
Total custo diretos	3.567,66	
custos indiretos		
engenharia e supervisão	340,27	33
despesas com construção	422,76	41
Total custos indiretos	763,03	
Total custo diretos e indiretos	4330,69	
taxa contratual, 5%(D+I)	216,53	21
contigencias, 10% (D+I)	433,07	42
custo investimento fixo total	4980,29	

investimento mão obra (10 a 20% do capital de investimento total) 747,04 (15% do capital investimento total)
capital investimento total = **custo investimento fixo total +** **mão de obra** 17.724,22

custo anual total = custo investimento + custo operacional
custo anual total = 1.930.812,94