

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

EVERTON HANSEN

**BALANÇO HÍDRICO, CARACTERIZAÇÃO E
REÚSO DE ÁGUA DO SETOR PETROQUÍMICO**

**Novo Hamburgo
2016**

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

EVERTON HANSEN

**BALANÇO HÍDRICO, CARACTERIZAÇÃO E
REÚSO DE ÁGUA DO SETOR PETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Orientador: Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim

Coorientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

**Novo Hamburgo
2016**

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Hansen, Everton.

Balanço hídrico, caracterização e reuso de água do setor petroquímico / Everton Hansen. – 2016.

90 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2016.

Inclui bibliografia e apêndice.

"Orientador: Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim ; Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues".

1. Indústria petroquímica. 2. Balanço hídrico. 3. Água - Reuso. 4. Integração mássica. I. Título.

CDU 665.6

Bibliotecária responsável: Sabrina Leal Araujo – CRB 10/1507

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

EVERTON HANSEN

**BALANÇO HÍDRICO, CARACTERIZAÇÃO E
REÚSO DE ÁGUA DO SETOR PETROQUÍMICO**

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 24 de fevereiro de 2016, conferindo ao autor o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Componentes da Banca Examinadora:

Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim
(Orientador)

Universidade Feevale

Profa. Dra. Andrea Moura Bernardes

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marcelo Escobar Aragão

Universidade Federal do Rio Grande

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Alana Witt Hansen, e a família Hansen, pelo carinho, incentivo e apoio durante o mestrado.

AGRADECIMENTOS

Ao curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais e à Universidade Feevale pela oportunidade de realização do mestrado.

À professora Dra. Patrice Monteiro de Aquim pela orientação, apoio e confiança depositada.

Ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela co-orientação e pela dedicação.

Ao professor Dr. Marcelo Escobar Aragão pelo auxílio na integração mássica via programação matemática realizada nesta dissertação.

À engenheira Patrícia Araujo Correa pelo incentivo durante a realização deste mestrado.

Aos colegas Júlio Cesar Weber, Gilberto Ilustre Júnior e Gabriela Grawer pelas amostragens necessárias para esta dissertação

Ao engenheiro Matheus Wagner Hugenthobler pelas discussões técnicas e apoio no levantamento de dados.

Ao COFIP pela bolsa de mestrado.

Aos amigos da área de segurança saúde e meio ambiente pelo companheirismo e trabalho em equipe que tornaram a execução deste trabalho mais fácil.

RESUMO

A preocupação com os recursos hídricos e a geração de efluentes no ambiente industrial vem promovendo o desenvolvimento de soluções voltadas para o adequado gerenciamento da água neste setor. Esta dissertação aborda o estudo de uma indústria petroquímica do sul do Brasil, uma vez que este setor industrial demanda grandes volumes de água para sua operação. Na indústria estudada foram captados cerca de 24 milhões de metros cúbicos de água diretamente do manancial no ano de 2014. Diante deste cenário, o objetivo desta dissertação foi realizar um estudo para o reúso de água dentro de uma indústria petroquímica. A metodologia do trabalho consistiu na construção de um fluxograma de processo identificando as etapas de produção e consumo de água, na elaboração de um balanço hídrico, e na caracterização das correntes aquosas envolvidas no processo. Além disso foram propostas alternativas para reúso de água industrial em cascata, através de balanços de massa considerando as concentrações limites dos parâmetros turbidez, pH, condutividade, alcalinidade, dureza cálcio, cloretos, ferro, sulfatos, sílica, demanda química de oxigênio e sólidos em suspensão, tendo por diretriz o atendimento dos critérios de qualidade da água necessária para cada aplicação no processo industrial. Também foi conduzida uma avaliação de alternativas de reúso através da integração mássica via programação matemática. Esta avaliação foi feita com base no parâmetro de demanda química de oxigênio, que demonstrou grande relevância nos balanços de massa aplicados previamente. O estudo mostrou viabilidade para o reúso de correntes internas como água de reposição de torres de resfriamento, e a implementação das sugestões de reúso desta dissertação somam 254.040 m³/ano de água clarificada e 26.280 m³/ano de água filtrada economizados, além de 236.520 m³/ano de efluentes líquidos que deixariam de ser gerados. O volume de água clarificada e filtrada economizados são equivalentes ao consumo anual de uma população de 4.626 habitantes, considerando o consumo médio de água por habitante no Brasil, e representam uma economia com tratamento de água e efluentes líquidos da ordem de R\$ 750.000,00 por ano.

Palavras-chave: Reúso, Indústria Petroquímica, Balanço Hídrico, Integração Mássica.

ABSTRACT

Concern about water resources and wastewater generation in the industrial area has been promoting solutions designed for the proper management of water in this sector. The study of a petrochemical industry in southern Brazil is discussed in this dissertation, since the operation of such industry demands a large volume of water. The studied industry pumped about 24 million cubic meters of water directly from the river in 2014. In this context, the aim of this work was to study water reuse within a petrochemical industry. The work methodology consisted in identifying the stages of production and consumption of water using a process flow diagram, the elaboration of a water balance, and the characterization of aqueous streams involved. Some alternatives were proposed for industrial water cascade reuse through mass balance considering turbidity, pH, conductivity, alkalinity, hardness, calcium, chloride, iron, sulfates, silica, chemical oxygen demand and solids suspension concentration limits, considering the fulfillment of the water quality criteria for each application in the industrial process. There was also conducted a mass integration evaluation through mathematical programming. This evaluation was made using the chemical oxygen demand as quality parameter. The viability of internal currents reuse as cooling tower makeup water was showed in this study. The implementation of the suggestions described throughout this dissertation may save 254,040 m³/year of clarified water and 26,280 m³/year of filtered water, beyond 236,520 m³/year of effluent that would be no longer generated. The amount of clarified and filtered water saved is equivalent to the annual consumption of 4,626 inhabitants, considering the average consumption of water per inhabitant in Brazil, and it represents economical savings in water and wastewater treatment around *R\$ 750.000,00* per year.

Keywords: Reuse, Petrochemical Industry, Water Balance, Mass Integration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Funcionamento de uma torre de resfriamento de tiragem induzida, corrente cruzada, com dupla distribuição.	30
Figura 2: Esquema representativo do balanço de massa global do sistema.	34
Figura 3: Esquema representativo das unidades que consomem água.	35
Figura 4: Superestrutura proposta para a otimização da rede de consumo de água.	37
Figura 5: Esquema representativo do sistema de arraste de cinzas pesadas.	41
Figura 6: Imagem da torre de resfriamento 1.	42
Figura 7: Imagens da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos.	45
Figura 8: Balanço hídrico da indústria petroquímica.	47
Figura 9: Estratificação dos usos para cada tipo de água produzida.	48
Figura 10: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros cloretos (a), sulfatos (b), soma de cloretos e sulfatos (c) e condutividade (d) das correntes avaliadas.	52
Figura 11: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros dureza cálcio (a) e sílica (b) nas correntes avaliadas.	53
Figura 12: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros sólidos em suspensão (a) e turbidez (b) nas correntes avaliadas.	54
Figura 13: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros demanda química de oxigênio (a) e ferro (b) das correntes avaliadas.	55
Figura 14: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros pH (a) e alcalinidade (b) das correntes avaliadas.	56
Figura 15: Gráficos <i>box plot</i> dos parâmetros cloro livre nas torres de resfriamento e água potável.	57
Figura 16: Rede de consumo de água com integração mássica.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição de parâmetros físico-químicos relevantes para o reúso de água industrial.....	20
Tabela 2: Métodos analíticos, frequência e período utilizados para caracterização das correntes de água da indústria estudada.	29
Tabela 3: Características de projeto das quatro torres de resfriamento da indústria.	43
Tabela 4: Padrões de qualidade recomendado pela literatura para água de resfriamento e desmineralizada.	49
Tabela 5: Padrões de qualidade utilizados pela indústria para os diferentes tipos de água.	50
Tabela 6: Compilação das concentrações dos parâmetros nas correntes avaliadas.	59
Tabela 7: Concentrações máximas aceitáveis dos parâmetros na água de reposição das torres de resfriamento.....	61
Tabela 8: Vazões de reúso de água de mancal nas torres de resfriamento.	62
Tabela 9: Vazões de reúso de efluente tratado nas torres de resfriamento.	63
Tabela 10: Concentração dos parâmetros na água bruta e no efluente tratado.	64
Tabela 11: Vazões máximas de reúso de água de arraste de cinza nas torres de resfriamento.	66
Tabela 12: Vazões máximas de reúso de purga das torres de resfriamento.	68
Tabela 13: Dados utilizados para a programação matemática.....	69
Tabela 14: Resumo da rede de consumo de água antes e após a integração mássica.	71
Tabela 15: Concentrações de entrada e saída obtidas na integração mássica.	72
Tabela 16: Avaliação da diferença de pressão para as alternativas de reúso.....	74
Tabela 17: Análise de custos para implantação das sugestões de reúso.....	74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	31
Equação 2	31
Equação 3	31
Equação 4	32
Equação 5	32
Equação 6	32
Equação 7.....	33
Equação 8	34
Equação 9	34
Equação 10	34
Equação 11	35
Equação 12	35
Equação 13.....	35
Equação 14	36
Equação 15	36
Equação 16	36
Equação 17.....	38

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- A – água de reposição, para compensação das perdas do sistema;
- AR – água de reúso utilizada como água de reposição;
- AC – água clarificada utilizada como água de reposição;
- CA – concentração do parâmetro na água de reposição;
- CAC – concentração do parâmetro na água clarificada (mg/L).
- C_{Amáx} – concentração máxima do parâmetro na água de reposição;
- CAR – concentração do parâmetro na água de reúso;
- C_B – concentração do parâmetro na água bruta;
- C_C – concentração do parâmetro na água clarificada;
- C_D – concentração do parâmetro na água desmineralizada;
- C_E – concentração do parâmetro na água de evaporação;
- CF – concentração do parâmetro na água clarificada de reposição;
- CIN – concentração do parâmetro na entrada das unidades;
- C_{in}^{máx} – concentração máxima do parâmetro na água que entra no processo;
- C_{out}^{máx} – concentração máxima do parâmetro na água que sai do processo;
- C_{lim} – concentração limite para operação da torre de resfriamento;
- COU – concentração do parâmetro na saída das unidades;
- C_P – concentração do parâmetro na água de purga;
- C_R – concentração do parâmetro na água de respingo;
- Custo normalizado_i – custo normalizado da alternativa de reúso i;
- $((\text{Custo de investimento}) / (\text{Custo mensal evitado}))^*$ - maior custo encontrado entre as alternativas de reúso;
- (Custo de investimento)_i – custo para instalação da alternativa de reúso i;
- (Custo mensal evitado)_i – custo mensal evitado com tratamento de efluentes e consumo de água da alternativa de reúso i;
- {C} – conjunto das unidades que fazem uso de água;

E – evaporação de água, provocada para promover o rebaixamento da temperatura da água de resfriamento;

ETA – Estação de Tratamento de Água;

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes.

F – vazão mássica de água clarificada para reposição;

GAMS - General Algebraic Modeling System

$L_{i,j}$ – vazão mássica de reúso que sai da unidade j e entra na unidade i;

$L_{j,i}$ – vazão mássica de reúso que sai da unidade i e entra na unidade j;

M – carga ou vazão mássica de poluente que entra nos processos;

MINLP – programação não linear inteira mista;

N – vazão mássica de água perdida nos processos por evaporação;

NoU – número total de unidades de processo;

P – purga para limitar a concentração salina da água, devido a sua evaporação;

Q_{in} – vazão mássica de entrada;

Q_{out} – vazão mássica de saída;

R – respingos que saem junto com o vapor e com o ar;

R – vazão mássica de água perdida nos processos por respingos;

W – vazão mássica de efluente líquido descartado;

ε – eficiência do processo de tratamento de água;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos.....	14
1.2	Estrutura do Trabalho	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Água: disponibilidade e reúso.....	16
2.2	Aplicação do reúso de água na indústria.....	17
2.3	Qualidade da água para uso industrial	20
2.4	Programação matemática para integração mássica.....	22
2.5	Legislação	24
3	METODOLOGIA	26
3.1	Uso da água na indústria avaliada	26
3.2	Balanço hídrico.....	26
3.3	Concentrações limitantes	27
3.4	Caracterização das correntes de água	27
3.5	Oportunidades de reúso	30
3.5.1	Reúso em torres de resfriamento.....	30
3.5.2	Programação Matemática	32
3.6	Avaliação Econômica.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Tipos de água utilizados na indústria.....	39
4.1.1	Água clarificada	39
4.1.2	Água desmineralizada	40
4.1.3	Água para arraste de cinzas.....	40
4.1.4	Água de incêndio.....	41
4.1.5	Água de mancal	41
4.1.6	Água filtrada	41
4.1.7	Água potável	42
4.1.8	Água de resfriamento	42
4.1.9	Água de serviço.....	43
4.2	Geração e tratamento de efluentes líquidos	43
4.2.1	Tratamento Primário.....	44
4.2.2	Tratamento na ETE	44

4.3	Balanço hídrico.....	45
4.4	Concentrações limitantes	49
4.5	Caracterização das correntes de água	51
4.6	Oportunidades de reúso	60
4.6.1	Reúso em sistemas de água de resfriamento	60
4.6.2	Programação matemática	69
4.7	Avaliação Econômica	73
5	CONCLUSÕES	76
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
	APÊNDICE A	82

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água torna-se cada vez mais preocupante em todo o mundo. Segundo informações divulgadas pela CETESB (2014), um bilhão e duzentos milhões de pessoas não têm acesso à água tratada e um bilhão e oitocentos milhões de pessoas não contam com serviços adequados de saneamento básico no mundo.

No Brasil, a escassez de água em regiões metropolitanas e industrializadas ocorreu devido à degradação dos rios por várias fontes de poluição e pela crescente demanda para muitas atividades, tais como abastecimento público, industrial e agrícola (MATSUMURA e MIERZWA, 2008). Diante desta problemática de escassez, surge a necessidade de desenvolver estratégias que melhorem a gestão do uso da água nas suas diferentes aplicações (GUTTERRES *et al.*, 2010).

Nas indústrias químicas e petroquímicas, a água é um recurso fundamental para o funcionamento do processo produtivo. Destilação, extração líquido-líquido, operações de lavagem, e sistemas de resfriamento estão entre os diversos processos presentes nestas indústrias, onde a água é intensivamente utilizada (WALKER *et al.*, 2013). Em unidades de produção e processamento de petróleo, por exemplo, são utilizados cerca de seis barris de água para cada barril de petróleo processado (TOM, 2005).

As legislações ambientais cada vez mais restritivas, e o aumento gradual dos custos com o tratamento de efluentes líquidos tem influenciado as indústrias de processamento a reduzir o consumo de água. Nos últimos anos, a abordagem tradicional de gestão dos recursos hídricos (fim de tubo) tem sido lentamente substituída por abordagens cujo objetivo é a minimização da geração de efluentes (GOMES *et al.*, 2007; KIM, 2012).

Devido à necessidade de preservar os recursos hídricos, a adoção do reúso de água constitui em um passo importante e estratégico para se alcançar o desenvolvimento sustentável, sobretudo diante dos possíveis benefícios ambientais, econômicos, e sociais passíveis de serem alcançados (redução de custos, aumento de produtividade, minimização dos impactos ambientais decorrentes do uso descontrolado da água, entre outros) (GUTTERRES *et al.*, 2010; CLEARY; *et al.*, 2014).

Atualmente, o desenvolvimento de técnicas sistemáticas para a redução do consumo de água, reúso e regeneração dentro das plantas industriais tem apresentado grande evolução. Estas técnicas passam pela avaliação da viabilidade de aplicação do reúso considerando a qualidade da água requerida, as vazões de água na empresa, a qualidade dos efluentes tratados e os potenciais custos e benefícios econômicos envolvidos (SOUZA *et al.*, 2011; GOODMAN e SILVA, 2014). Segundo Klemeš *et al.* (2013), estima-se que a adoção de medidas de otimização de consumo e reúso de água na indústria podem reduzir a sua utilização na ordem de 25 a 30%, comparado ao consumo atual deste setor.

Este trabalho faz parte de um projeto da Universidade Feevale, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Comitê de Fomento Industrial do Polo (COFIP) e Secretaria da Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico do Rio Grande do Sul (SCIT-RS), que tem como objetivo estudar o reúso de água em uma indústria petroquímica localizada no sul do Brasil. Compõem este projeto quatro dissertações de mestrado, sendo o presente trabalho focado no estudo das demandas de água e características necessárias para o reúso, além da avaliação de reúso em cascata (reúso do efluente de um determinado processo industrial utilizado diretamente em um processo subsequente). As demais dissertações têm por objetivo o teste em escala piloto para o tratamento adicional de efluentes líquidos, aplicando as técnicas de osmose reversa, eletrodialise e processo híbrido (eletrodialise/osmose reversa).

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo para o reúso de água dentro de uma indústria petroquímica.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Desenvolver um balanço hídrico para a indústria petroquímica estudada;
- Caracterizar a qualidade das correntes de água utilizadas no processo;
- Definir as concentrações limitantes para a utilização de águas de reúso;
- Sugerir alternativas de reúso de água com base em balanços de massa e integração mássica via programação matemática;
- Realizar uma avaliação econômica das diferentes oportunidades de reúso identificadas.

1.2 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está dividido em oito capítulos. O Capítulo 1 apresenta a introdução do trabalho, abordando a motivação, os objetivos e a estrutura da dissertação. No Capítulo 2 encontra-se a fundamentação teórica, que aborda os temas de disponibilidade e reúso da água, conceitos de reúso aplicado à indústria, práticas utilizadas para minimização do uso de água e geração de efluentes, requisitos de qualidade necessários para o reúso, revisão do método de integração mássica via programação matemática e legislação existente sobre reúso. O Capítulo 3 apresenta a metodologia empregada para a realização do trabalho. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para alcançar os objetivos propostos, entre eles a descrição da utilização da água, o balanço hídrico da indústria avaliada, a caracterização das correntes aquosas e a avaliação das alternativas de reúso em cascata identificadas via balanço de massa e programação matemática. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas. As sugestões para trabalhos futuros são descritas no Capítulo 6, e por fim estão listadas as Referências Bibliográficas utilizadas no presente trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os temas de disponibilidade e reúso da água, conceitos de reúso aplicado à indústria, práticas utilizadas para minimização do volume de água utilizada e de geração de efluentes, requisitos de qualidade necessários para o reúso, revisão do método de integração mássica via programação matemática e legislação existente sobre o assunto.

2.1 Água: disponibilidade e reúso

A água é um recurso indispensável para o desenvolvimento da humanidade. Apesar de o volume total de água presente no planeta ser de aproximadamente 1,386 milhões de quilômetros cúbicos, apenas 2,5% correspondem à água doce. Em 2010, o consumo global de água chegou a aproximadamente 3.900 quilômetros cúbicos, sendo 60% empregado na agricultura, 22% no uso doméstico e 18% nas atividades industriais (QUAGLIA *et al.*, 2014).

O reúso de água não é um conceito novo na história do planeta. A natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando a água há milhões de anos, e com muita eficiência. Hespanhol *et al.* (2004) descrevem no manual de orientações para o setor industrial da FIESP que cidades, lavouras e indústrias também já utilizam há muitos anos o reúso de uma forma indireta ou pelo menos não planejada, que resulta da utilização de águas por usuários à jusante que captam águas que já foram utilizadas e devolvidas aos rios pelos usuários à montante.

Durante muitos anos este sistema funcionou de forma satisfatória, o que não acontece mais em muitas regiões, face ao agravamento das condições de poluição provocado pela falta de tratamento adequado de efluentes líquidos, principalmente urbanos, quando não pela sua total inexistência. Entretanto, uma vez poluída, a água ainda pode ser recuperada e reusada para fins benéficos diversos (TCHOBANOGLOUS, 2015).

Segundo Gutterres e Aquim (2013), o reúso da água é o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original. O reúso pode ocorrer de forma direta ou indireta, por meio de ações planejadas ou não, sendo classificados da seguinte maneira:

- Reúso indireto não planejado: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Após sua descarga no meio ambiente, o efluente será diluído e sujeito a processos como autodepuração, sedimentação, entre outros, além de eventuais misturas com outros despejos advindos de diferentes atividades humanas (GUTTERRES e AQUIM, 2013);
- Reúso indireto planejado: ocorre quando os efluentes, depois de convenientemente tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos d'água superficiais ou subterrâneos, para serem utilizados a jusante em sua forma diluída e de maneira controlada, no intuito de algum uso benéfico (GUTTERRES e AQUIM, 2013);
- Reúso direto planejado: é o uso planejado e deliberado de efluentes tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável. O reúso planejado das águas pressupõe a existência de um tratamento de efluentes que atenda aos padrões de qualidade requeridos pelo novo uso que se deseja fazer da água (GUTTERRES e AQUIM, 2013);
- Reciclagem interna: é o reúso da água internamente às instalações industriais, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento ou outro local de disposição, para servir como fonte suplementar de abastecimento do uso original. É um caso particular do reúso direto (GUTTERRES e AQUIM, 2013).

Existe um potencial muito grande para o aumento do reúso de água nas próximas décadas. Nos Estados Unidos por exemplo, o reúso atual do esgoto municipal é de apenas 7 a 8%. As maiores demandas por captação de água vêm das usinas termoelétricas e agricultura, sendo 49% e 34% do total, respectivamente. Indústria e mineração juntas usam aproximadamente 5% da água captada, e o uso público e doméstico constituem os 12% restantes da demanda total de água (GOODMAN e SILVA, 2014).

2.2 Aplicação do reúso de água na indústria

A prática de reúso dentro da indústria pode ser implantada de duas maneiras distintas:

- Reúso em Cascata: quando o efluente originado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado em um processo subsequente, devido ao fato das características do efluente disponível serem compatíveis com os padrões de qualidade da água a ser utilizada (MIERZWA e HESPANHOL, 2005);
- Reúso de efluentes tratados: consiste na utilização de efluentes que foram previamente submetidos a um processo de tratamento (ADEWUMI *et al.*, 2014).

Dentro da filosofia de minimização da demanda de água e da geração de efluentes, deve ser priorizado o reúso em cascata, pois ao mesmo tempo em que o consumo de água é minimizado, o volume de efluente a ser tratado é reduzido. Deve-se ainda considerar o reúso de água como parte de uma atividade mais abrangente de gestão integrada que é o uso eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água (BYERS *et al.*, 2010).

Algumas práticas importantes vêm sendo utilizadas para a minimização do uso de água e geração de efluentes na indústria, incluindo (KLEMEŠ, 2012):

- A minimização do consumo de água por implementação de uma gestão eficiente, melhores práticas, melhores técnicas disponíveis, e controle de processo;
- A utilização de técnicas de integração mássica com base na análise de “pinch” (técnica sistemática para analisar redes de consumo de água e identificar o consumo mínimo de água de um processo, assim como possíveis reúsos em cascata);
- A otimização de processos com base em balanços de massa e energia aplicando estratégias de otimização avançadas visando à redução de efluentes, representada, por exemplo, pela otimização multiobjetivo com base em programação matemática;
- A integração de técnicas de otimização e planejamento de produção em conjunto com medições da planta em tempo real e controle de qualidade dos produtos e minimização de perdas;
- O uso crescente de procedimentos operacionais de tomada de decisão, baseados em avaliações de processo, para selecionar as ações mais benéficas do ponto de vista ambiental, para cenários pré-definidos.

Na presente dissertação foram utilizados balanços de massa e programação matemática para a minimização do uso da água e da geração de efluentes em uma indústria petroquímica.

Para o desenvolvimento de qualquer uma destas iniciativas, que visam otimizar o uso da água, é fundamental o conhecimento profundo das atividades industriais, pois isso é o que fomenta a habilidade de identificar informações como a qualidade da água requerida para reúso, as vazões de água da empresa, a qualidade dos efluentes tratados e os potenciais custos e economias obtidos. Assim sendo, a avaliação dos processos industriais com base em dados da literatura e da própria indústria, além de avaliação de campo para constatar a consistência dos dados analisados, são procedimentos eficazes para análise das atividades industriais (MIERZWA e HESPANHOL, 2005; GOODMAN e SILVA, 2014).

Segundo Walker *et al.* (2013), as principais aplicações do reúso dentro da indústria envolvem os seguintes equipamentos e atividades: torres de resfriamento, caldeiras, irrigação de áreas verdes, lavagem de pisos e veículos e outros usos nos processos industriais. Por isso, maximizar a eficiência do uso da água nestas operações permite minimizar o uso de água captada e os custos inerentes ao tratamento de efluentes.

As torres de resfriamento estão entre os maiores consumidores de água nos processos industriais devido ao uso de grandes volumes de água captada como água de reposição do sistema, decorrente de perdas por evaporação, respingos e purgas (WANG *et al.*, 2014a, 2014b). Alguns autores já estudaram alternativas para redução da purga de torres de resfriamento. Altman *et al.* (2012) utilizaram osmose reversa para o tratamento da corrente de recirculação de uma torre de resfriamento, obtendo uma redução de 16% no uso de água de reposição e 49% na vazão de purga. Já Limpt e Wal (2014) trataram a corrente de alimentação de uma torre de resfriamento também por osmose reversa e obtiveram economia de até 85% de insumos químicos, e redução de 28% do volume de água de reposição e 48% no efluente gerado. Frick *et al.* (2014) e Löwenberg *et al.* (2015) estudaram pré-tratamentos para aplicação da osmose reversa em purgas de torres de resfriamento com vistas ao seu reúso, e Chien *et al.* (2012) avaliaram o uso de efluentes municipais tratados para reposição de torres de resfriamento.

Percebe-se desta forma que a adoção do reúso constitui em um passo importante e estratégico para se alcançar o desenvolvimento sustentável e, mais recentemente, para garantir a sobrevivência das indústrias, sobretudo diante dos possíveis benefícios ambientais, econômicos, e sociais passíveis de serem alcançados (AQUINO, 2015).

2.3 Qualidade da água para uso industrial

A medida que a água é utilizada nos processos industriais, ela incorpora várias substâncias e sofre alterações de características, tornando-se um efluente que deve ser submetido a um processo de tratamento, de modo a se adequar aos padrões de emissão estabelecidos em normas. Para os efluentes estudados nesta dissertação, os padrões a serem atendidos podem ser conferidos na seção 4.4 (Concentrações limitantes). Na maioria dos casos, os padrões são menos restritivos do que os requisitos de qualidade para aplicações industriais, e caso isto não seja levado em consideração para a implantação do reúso, todas as atividades envolvidas podem ser comprometidas (HESPANHOL *et al.*, 2004; KIM, 2012).

A qualidade da água de reúso deve ser suficientemente elevada para evitar problemas nos processos produtivos, como corrosão em tubulações e equipamentos (influenciada por diversos parâmetros como oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade, presença de sulfatos e cloretos, temperatura, presença de gás carbônico, concentração de matéria orgânica e outros), depósitos de lamas em trocadores de calor, depósito de partículas de ferro em resina de troca iônica, entre outros (MIERZWA e HESPANHOL, 2005; NAWROCKI *et al.*, 2010).

Os parâmetros físico-químicos de maior relevância para a avaliação do reúso de água industrial são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição de parâmetros físico-químicos relevantes para o reúso de água industrial.

Parâmetro	Descrição
Alcalinidade	A alcalinidade é causada principalmente pela presença de bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos de cálcio, magnésio, sódio, potássio e outros. A combinação desses compostos com cátions presentes na água pode resultar em deposição nas tubulações e outros equipamentos. Por outro lado, o aumento da alcalinidade geralmente leva a uma menor taxa de corrosão (MCNEILL e EDWARDS, 2001; TCHOBANOGLIOUS <i>et al.</i> , 2003).

Tabela 1: Descrição dos parâmetros avaliados para o reúso de água do setor petroquímico (continuação).

Parâmetro	Descrição
Cloretos	Estes íons podem provocar corrosão tipo fratura em tubulações de caldeiras e equipamentos de aço inoxidável. Em concentrações de cloreto variando entre 1% e 10% existe um aumento considerável na taxa de corrosão, principalmente em temperaturas acima de 60 °C (TELLES, 2001; JIANG e CHENG, 2013).
Condutividade Elétrica	A condutividade elétrica depende da quantidade de íons dissociados na água, sendo exposta em $\mu\text{S}/\text{cm}$. Quando a condutividade aumenta, aumenta o potencial para corrosão e incrustação (KRAEMER, 2009).
Demanda Química de Oxigênio	As principais causas da DQO da água são elementos orgânicos ou inorgânicos com baixo número de oxidação, passíveis de serem oxidados pelo dicromato de potássio (AQUINO <i>et al.</i> , 2006). A demanda química de oxigênio é um dos principais parâmetros no monitoramento de efluentes industriais e nível de contaminação de águas de superfície, subterrâneas e potáveis. Sua presença pode provocar o aumento da concentração de micro-organismos (ZUCCARI <i>et al.</i> , 2005).
Dureza total	A dureza é proporcional ao número de átomos de cálcio e magnésio presentes na água. O uso de uma água com excesso desses íons gera problemas de incrustações, corrosão e perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e em sistemas de refrigeração (MALAKOOTIAN <i>et al.</i> , 2010).
Ferro	Em sistemas que utilizam encanamentos de ferro, uma alta concentração desse elemento pode indicar corrosão. O ferro também é um agente causador de incrustações em sistemas de refrigeração e geradores de vapor na indústria (MORUZZI e REALI, 2012).
pH	O termo pH é utilizado universalmente para expressar a intensidade da condição ácida ou alcalina de uma solução. De um modo geral, águas de pH baixo tendem a ser corrosivas ou agressivas a certos metais, enquanto que águas com pH elevado tendem a formar incrustações (RICHTER e NETTO, 1991; KOWATA <i>et al.</i> , 2000; CALLISTER, 2008).
Sílica	A sílica se combina com traços de metais (Ca, Mg, Al), formando incrustações de difícil remoção em superfícies de troca de calor, especialmente caldeiras (RUSHING <i>et al.</i> , 2003).
Sólidos totais	Sólidos totais é toda matéria que permanece como resíduo após a evaporação à temperatura de 103 a 105 °C. Eles podem ser classificados, segundo suas dimensões, em sólidos em suspensão ou sólidos dissolvidos (KRAEMER, 2009).
Sulfatos	Nas águas para o abastecimento industrial, o sulfato provoca incrustações em caldeiras e trocadores de calor (SILVA <i>et al.</i> , 2002).

Tabela 1: Descrição dos parâmetros avaliados para o reúso de água do setor petroquímico (continuação).

Parâmetro	Descrição
Turbidez	As principais causas da turbidez da água são: presença de matérias sólidas em suspensão (silte, argila, sílica, coloides), matéria orgânica e inorgânica finamente divididas, organismos microscópicos e algas (Al-Yaseri <i>et al.</i> , 2013).

Fonte: Autor, 2015.

2.4 Programação matemática para integração mássica

Métodos sistemáticos baseados em programação matemática e análise pela técnica pinch são aplicados há mais de 40 anos visando a integração energética e de consumo de água nas indústrias (KLEMEŠ e KRAVANJA, 2013). Este campo tem recebido uma atenção considerável pela área acadêmica e industrial nas últimas duas décadas. Um número crescente de artigos e aplicações industriais tem sido publicados, especialmente nos últimos anos: as publicações nesta área dobraram nos últimos seis anos (2010-2015) quando comparado com os 13 anos anteriores (1997-2009). Esta tendência deve se manter devido à problemática de minimização do consumo de água e energia pelo setor industrial, colocando o desenvolvimento sustentável como uma das principais prioridades deste setor (AHMETOVIĆ *et al.*, 2015).

Diversos estudos já avaliaram a aplicação de reúso em cascata de água nas indústrias, aplicando integração mássica para reduzir o consumo de água e a geração de efluentes. Souza *et al.* (2011) utilizaram o software comercial de otimização General Algebraic Modeling System (GAMS) para a minimização do uso da água em dois estudos de caso via integração mássica, definindo condições de operação próximo do mínimo consumo de água possível para os estudos de caso. Mohammadnejad *et al.* (2012) utilizaram a técnica Pinch e obtiveram uma redução de 26% no consumo de água em uma refinaria em Tehran considerando os parâmetros sólidos em suspensão, dureza e demanda química de oxigênio. Rubio-Castro *et al.* (2013) desenvolveram um método de otimização global para integração mássica entre duas unidades industriais. Alnouri *et al.* (2014), Bishnu *et al.* (2014) e Lee *et al.* (2014) desenvolveram métodos de integração mássica adequados para complexos industriais, considerando o reúso direto de correntes aquosas entre diferentes

unidades. Para demonstração do método, Alnouri *et al.* (2014) utilizaram um estudo de caso envolvendo um conjunto de empresas localizadas em uma zona industrial, considerando um único contaminante na integração mássica. Bishnu *et al.* (2014) utilizaram diversos estudos de caso em complexos industriais utilizando múltiplos contaminantes. Lee *et al.* (2014) utilizaram dois exemplos de integração mássica envolvendo plantas com processo contínuo e em batelada. Quaglia *et al.* (2014) utilizaram uma otimização matemática para reúso de água em uma refinaria, considerando a inclusão de processos para tratamento de correntes efluentes, reduzindo em 45,3% o consumo de água. Shenoy e Shenoy, (2015) utilizaram a técnica pinch para determinar o mínimo consumo de água, e programação matemática, com o software GAMS, associada com técnicas de tratamento de efluentes, para chegar ao descarte zero de efluentes líquidos industriais. O método foi aplicado em uma indústria de papel e celulose e em uma planta de alumina.

Nesta dissertação foi utilizado o método de programação matemática, que foi escolhido pela facilidade para a síntese da rede de consumidores de água, que é automática, ou seja, as conexões, vazões e composições das correntes são o resultado direto da resolução do problema.

O método da programação matemática é baseada na otimização de uma superestrutura, cuja construção deve contemplar todas as possíveis unidades e conexões entre as unidades que são candidatas ao reúso, e consiste de três passos principais: a síntese de uma superestrutura, o desenvolvimento de um modelo matemático, e a resolução do modelo (ZHOU *et al.*, 2012).

Para a síntese da superestrutura e o desenvolvimento do modelo matemático de uma rede de consumo de água isotérmica as seguintes informações devem estar disponíveis (BOIX *et al.*, 2011):

- Equações de balanço de massa global e por componente em cada uma das unidades da síntese;
- Fontes de água captada com diferentes qualidades;
- Unidades de processo com concentrações máximas de contaminantes na entrada e saída, e uma carga mássica de contaminante dentro do processo definidas;
- Unidades de tratamento com taxas de remoção de contaminantes ou concentrações de contaminantes na saída da unidade definidas;

- Estimativas iniciais para as variáveis do problema, para resolução do modelo.

Na maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, a formulação natural de problemas para reúso de água de processos é classificada como programação não linear (NLP). A não linearidade associada a este tipo de problema deve-se essencialmente ao fato das restrições provenientes do balanço de massa dos componentes serem bilineares em relação à vazão e à concentração (MELO, 2012).

O desenvolvimento e resolução do modelo são construídos em um software de otimização, inserindo todas as informações levantadas a respeito da superestrutura. Neste software é inserida uma função objetivo que pode ser a minimização do consumo de água, da geração de efluentes ou até mesmo do custo de operação e de investimento da rede de consumo de água. O software utilizado para a otimização nesta dissertação é o GAMS.

Uma tarefa difícil para a aplicação industrial dessa técnica é obter o ponto de mínimo consumo de água global, ou até mesmo um bom mínimo local, que tenha uma aplicação prática possível, especialmente para processos industriais de médio e grande porte. Para alcançar este objetivo boas estimativas iniciais para as variáveis do problema são necessárias (AHMETOVIĆ *et al.*, 2015).

2.5 Legislação

Dada a grande importância da água para o desenvolvimento humano, é indispensável o estabelecimento de normas que disciplinem a utilização dos recursos hídricos pelos diversos segmentos da sociedade. A política nacional de recursos hídricos foi instituída pela lei n 9.433 de 8 de janeiro de 1997, fixando fundamentos, objetivos, diretrizes e instrumentos para a gestão da água no país. Entre os instrumentos desta política, destaca-se:

- O plano de recursos hídricos, que define a necessidade de metas de racionalização de uso, aumento da quantidade e melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis;
- A cobrança pelo uso de recursos hídricos que objetiva a racionalização do uso da água;
- A classificação das águas, estabelecida pela Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005 visando assegurar às águas qualidade compatível com os usos

mais exigentes que forem destinadas e determinar a possibilidade de usos menos exigentes, inclusive por meio de reúso. Esta Resolução é complementada e alterada pela Resolução Conama nº 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos.

No Brasil existem basicamente duas normas que tratam especificamente sobre o reúso de água: a Resolução CNRH nº 54 de 28 de novembro de 2005 e a Norma NBR 13969/1997. A Resolução CNRH nº 54 descreve quatro modalidades para prática de reúso direto não potável: para fins agrícolas, ambientais, indústrias e aquicultura. Essa resolução é uma norma geral, enquanto a NBR 13969, tem um item dedicado ao tema, definindo classes de água de reúso, indicando padrões de qualidade e sugerindo alternativas de disposição final de efluentes líquidos de tanques sépticos.

Atualmente não existem leis ou critérios desenvolvidos para o reúso direto de água para fins potáveis no Brasil. Nos Estados Unidos, também não existe legislação a respeito do reúso direto planejado de efluentes tratados para fins potáveis (TCHOBANOGLIOUS, 2015). Até 2010, apenas um caso de reúso direto para fins potáveis existia no mundo, em Windhoek, na Namíbia (DOMINGUEZ-CHICAS e SCRIMSHAW, 2010).

A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Os parâmetros estabelecidos por esta portaria contemplam padrões microbiológicos, substâncias químicas que representam risco à saúde, cianotoxinas da água, e padrões organolépticos de potabilidade.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido em uma indústria petroquímica localizada na região sul do Brasil. Esta unidade industrial é responsável por mais de 30% das olefinas produzidas no país. A empresa processa nafta, produto derivado do petróleo, e condensado de gás natural para gerar petroquímicos básicos. Seus principais produtos são eteno e propeno, oriundos de duas unidades de olefinas. A empresa conta também com uma unidade de aromáticos que produz benzeno, butadieno, butenos, C9 hidrogenado, éter metil terc-butílico (MTBE), tolueno e xilenos mistos. No ano de 2010 foi iniciada a produção de eteno a partir de etanol, sendo esta a primeira unidade industrial com tal tecnologia.

Em linhas gerais, o processo desenvolvido pela indústria estudada consiste em transformar a nafta em uma mistura de compostos mais simples através de processos térmicos; e o etanol, oriundo da cana-de-açúcar, em eteno na unidade de eteno verde. Para obtenção dos produtos finais do processo, a mistura de hidrocarbonetos resultante do craqueamento térmico, é separada e purificada.

A descrição das etapas de produção e utilização de água e de geração de efluentes serão apresentadas nas seções 4.1 (Tipos de água utilizados na indústria) e 4.2 (Geração e tratamento de efluentes líquidos), respectivamente. A seguir são descritas as metodologias utilizadas para a coleta de dados desta dissertação.

3.1 Uso da água na indústria avaliada

Em um primeiro momento foi realizado um estudo para a caracterização da unidade e descrição das operações de produção e principais consumidores de água. Esta etapa compreendeu uma revisão dos manuais de operação, de documentos técnicos da unidade e visitas e observações de campo.

3.2 Balanço hídrico

Para a construção do balanço hídrico foi elaborado um fluxograma de processo, identificando as etapas de geração de água com diferentes qualidades e seus consumos no processo industrial. A partir do fluxograma de processo, foi realizado um

levantamento de todos os medidores de vazão existentes, através do software de gerenciamento de dados de processo (Aspen Process Explorer® versão 8.4, 2013).

Uma vez identificados os medidores de vazão existentes, os dados do ano de 2014, período no qual foi iniciada a coleta de dados desta pesquisa, foram compilados a partir do mesmo software. A partir deste levantamento, foram obtidas as vazões médias de consumo, produção de água e geração de efluentes.

3.3 Concentrações limitantes

A concentração limitante é a máxima concentração permitida para cada parâmetro avaliado, de tal forma que não haja efeitos negativos durante o uso da água no processo produtivo, como a corrosão ou incrustação em tubulações e equipamentos de processo. A determinação das concentrações limitantes foi realizada através de um levantamento dos critérios previamente estabelecidos na indústria estudada para cada tipo de água utilizada. Para fins de comparação, buscou-se concentrações de referência na literatura técnica, indicadas para água de resfriamento industrial e água desmineralizada para abastecimento de caldeiras de alta pressão, dos autores Mancuso e Santos (2003) e Mierzwa e Hespanhol (2005), com o intuito de avaliar se os critérios utilizados pela empresa estão em uma mesma ordem de grandeza dos valores indicados pelos autores.

3.4 Caracterização das correntes de água

Uma vez identificados os usuários de água no processo industrial, foram compiladas as análises físico-químicas existentes, que são realizadas periodicamente para o controle operacional das diferentes correntes de água.

As análises contemplam as torres de resfriamento 1, 2, 3 e 4, água bruta (captada do rio), água desmineralizada, água clarificada, água de arraste de cinzas, água de mancal, água potável e efluentes tratados. Uma descrição detalhada de cada tipo de água citado neste capítulo é apresentada na seção 4.1 (Tipos de água utilizados na indústria).

A Tabela 2 mostra os métodos analíticos, frequência de análise e período utilizados para a caracterização dos usuários de água. Para a caracterização das correntes foram utilizados os dados do ano de 2014. Apenas para a caracterização da

água de arraste de cinzas foram utilizadas as análises do período de 2013 e 2014, devido à baixa frequência de análise (semestral) e visando considerar um maior volume de dados. Também para o efluente tratado, amostras adicionais foram coletadas para sua caracterização no ano de 2015, uma vez que as análises realizadas para o seu descarte não contemplam os parâmetros turbidez, alcalinidade, sílica e fosfato, relevantes para a avaliação do reúso desta corrente no processo industrial. Esta corrente foi amostrada na estação de tratamento de efluentes líquidos, após a última etapa de tratamento convencional do efluente industrial.

Tabela 2: Métodos analíticos, frequência e período utilizados para caracterização das correntes de água da indústria estudada.

Parâmetro	Método ^{1,2}	Frequência da análise						Efluente Tratado (avaliado nos anos de 2014 e 2015)	Água Potável (avaliado no ano de 2014)
		Água Bruta (avaliado no ano de 2014)	Água Clarificada (avaliado no ano de 2014)	Água Desmineralizada (avaliado no ano de 2014)	Água de Resfriamento (avaliado no ano de 2014)	Água de Mancal (avaliado no ano de 2014)	Água de Arraste de Cinzas (avaliado nos anos de 2013 e 2014)		
Turbidez	SM 2130 B	Três vezes por semana	Três vezes por semana	na	Três vezes por semana	Três vezes por semana	Semestral	Mensal	Semanal
pH	SM 4500 H + B	Três vezes por semana	Três vezes por semana	Diário	Diário	Três vezes por semana	Semestral	Diário	Semanal
Condutividade	SM 2510 B	Três vezes por semana	Três vezes por semana	Diário	Diário	Três vezes por semana	Semestral	Mensal	na
Alcalinidade	SM 2320 B 4(a)(1)	Semanal	Semanal	na	Duas vezes por semana	Semanal	Semestral	Mensal	na
Dureza Cálcio	SM 3030 (K), 3111 (D) (1)	Duas vezes por semana	Três vezes por semana	Diário	Diário	Três vezes por semana	Semestral	Mensal	Semanal
Cloretos	SM 4500 Cl ⁻ (B) (1)	Semanal	Semanal	na	Semanal	Semanal	Semestral	Semanal	na
Sulfatos	IT 5020-01375	Semanal	Semanal	na	Semanal	Semanal	Semestral	Mensal	na
Sílica	IT 5020-01383	Duas vezes por semana	Duas vezes por semana	Diário	Duas vezes por semana	Duas vezes por semana	Semestral	Mensal	na
Ferro	SM 3030 (K)/3111 (B) (1)	Semanal	Bimensal	Diário	Semanal	Bimensal	Semestral	Mensal	Semanal
Fosfato	SM 4500 P (B) (E)(1)	na	na	na	Diário	Três vezes por semana	na	Mensal	na
DQO	SM 5220 (B) (1)	Semanal	Três vezes por mês	na	Semanal	Três vezes por mês	Semestral	Quinzenal	na
Zinco	SM 3030 (K)/3111 (B) (1)	na	na	na	Semanal	Semanal	Semestral	Mensal	na
Sólidos em suspensão	SM 2540 E (1)	na	Mensal	na	Duas vezes por semana	Mensal	Semestral	Semanal	na
Cloro Livre	SM 4500 G	na	na	na	Duas vezes por semana	na	na	na	Semanal
Cloro Total	SM 4500 G	na	na	na	Diário	na	na	na	na

SM: Standard Methods

IT: Instrução de Trabalho – documento de consulta criado pela empresa

na: Não analisado

Fonte: Autor, 2015.

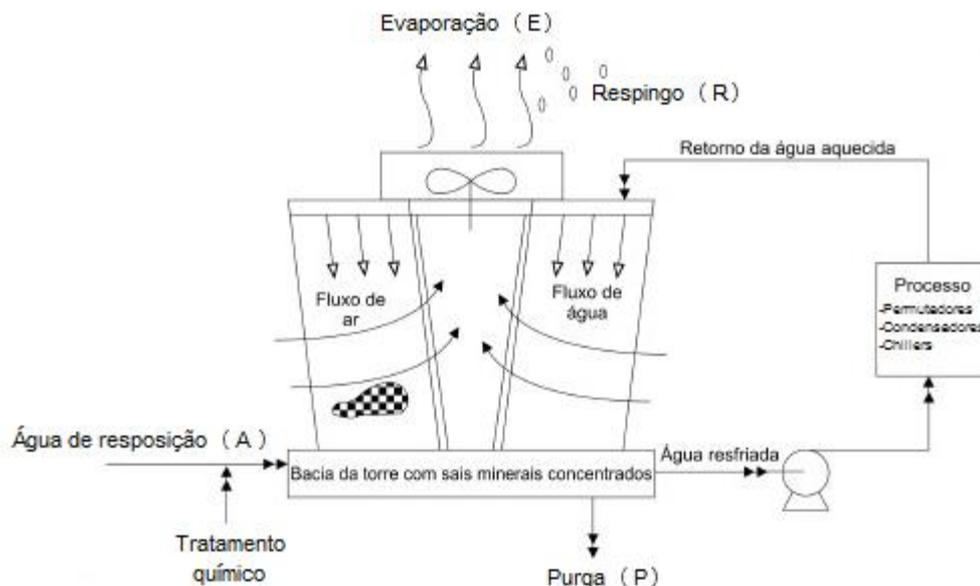
3.5 Oportunidades de reúso

Após o levantamento das vazões, caracterizações físico-químicas e concentrações limitantes para as diferentes correntes aquosas da indústria, foram calculadas as vazões de água possíveis para o reúso em cascata das correntes.

3.5.1 Reúso em torres de resfriamento

As equações utilizadas para o cálculo das vazões de reúso em cascata como água de reposição das torres de resfriamento são apresentadas a seguir. Os balanços de massa foram construídos com base na entrada (água de reposição) e saídas (evaporação, respingos e purga) de água do sistema, ilustrados na Figura 1, que mostra o funcionamento de uma torre de resfriamento de tiragem induzida e corrente cruzada com dupla distribuição, equivalente aos equipamentos existentes na indústria avaliada.

Figura 1: Funcionamento de uma torre de resfriamento de tiragem induzida, corrente cruzada, com dupla distribuição.



Fonte: Adaptado de Revista Meio Filtrante, 2003.

As vazões de purga das torres de resfriamento da indústria estudada são definidas a partir do ciclo de concentração do parâmetro dureza cálcio. Esta variável

foi mantida constante neste trabalho, desta forma, não foi avaliada a possível otimização da purga destes equipamentos.

Balanço de massa global

$$A = P + E + R \quad (1)$$

Onde:

A – água de reposição, para compensação das perdas do sistema (t/h);

P – purga para limitar a concentração salina da água, devido a sua evaporação (t/h);

E – evaporação de água, provocada para promover o rebaixamento da temperatura da água de resfriamento (t/h);

R – respingos que saem junto com o vapor e com o ar (t/h).

Balanço de massa por componente

$$A * C_A = P * C_P + E * C_E + R * C_R \quad (2)$$

Onde:

C_A – concentração do parâmetro na água de reposição (mg/L);

C_P – concentração do parâmetro na água de purga (mg/L);

C_E – concentração do parâmetro na água de evaporação (mg/L);

C_R – concentração do parâmetro na água de respingo (mg/L).

Cálculo da vazão máxima de água de reúso em torres de resfriamento

A vazão máxima de reúso nas torres de resfriamento da indústria foi obtida igualando a concentração da água de resfriamento (purga e respingos) à concentração limite de cada parâmetro. Ao levar a torre à concentração limite, é possível obter-se a concentração máxima da água de reposição. Considerando-se ainda que os solutos não estejam saindo do sistema durante a evaporação (FLYNN, 2009), o balanço de massa resulta na Equação 3.

$$A * C_{Amáx} = P * C_{lim} + R * C_{lim} \quad (3)$$

Onde:

$C_{Amáx}$ – concentração máxima do parâmetro na água de reposição (mg/L);

C_{lim} – concentração limite para operação da torre de resfriamento (mg/L).

Colocando em evidência o termo de concentração máxima na água de reposição obtém-se a Equação 4.

$$C_{Amáx} = \frac{(P + R) * C_{lim}}{A} \quad (4)$$

Para obter a vazão de água de reposição, adiciona-se a equação resultante da mistura das correntes de água clarificada (utilizada usualmente como água de reposição das torres de resfriamento) e água de reúso.

$$A * C_{Amáx} = AC * C_{AC} + AR * C_{AR} \quad (5)$$

Onde:

AR – água de reúso utilizada como água de reposição (t/h);

AC – água clarificada utilizada como água de reposição (t/h);

C_{AR} – concentração do parâmetro na água de reúso (mg/L);

C_{AC} – concentração do parâmetro na água clarificada (mg/L).

Colocando em evidência o termo de vazão de água de reúso, obtém-se a vazão máxima de água de reúso possível para a torre de resfriamento (Equação 6).

$$AR = \frac{A * (C_{Amáx} - C_{AC})}{(C_{AR} - C_{AC})} \quad (6)$$

As seguintes condições devem ser aplicadas às equações para a interpretação dos resultados:

$$AR_{máx} = A;$$

$$AR_{min} = 0;$$

$R = 0,1\%$ da vazão de circulação da torre (FLYNN, 2009);

$$\rho_{água} = 1 \text{ t/m}^3 \text{ (constante)}.$$

3.5.2 Programação Matemática

Para a programação matemática foi utilizado o software GAMS versão 24.4.6, software projetado para o desenvolvimento e solução de modelos de programação matemática complexa. Este software é utilizado em diversos estudos de otimização do uso da água e reúso de água via integração mássica já citados nesta dissertação (GUTTERRES *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2011; RUBIO-CASTRO *et al.*, 2013; SHENOY e SHENOY, 2015; XU *et al.*, 2015). Neste software foram inseridas as seguintes informações:

- Qualidade da água de reposição de cada unidade de processo;
- Conjunto de unidades de processo que consomem água e geram efluente;
- Concentrações máximas de entrada e saída de cada unidade de processo;
- Carga mássica de cada unidade de processo;
- Perdas do processo (evaporação e respingos nas torres de resfriamento);
- Balanços de massa envolvidos em cada processo.

A otimização foi feita considerando-se como contaminante o parâmetro de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Este parâmetro foi escolhido após a aplicação de balanços de massa, que apontaram a DQO como o parâmetro limitante para o reúso de efluentes na maior parte dos processos. A DQO é utilizada em diversos estudos de reúso de efluentes industriais, e sua aplicação foi identificada em diversas publicações (FENG *et al.*, 2009; MOHAMMADNEJAD *et al.*, 2011, 2012; MUGHEES e AL-AHMAD, 2015; XU *et al.*, 2015).

As unidades de processo envolvidas na programação são as quatro torres de resfriamento e os dois sistemas de água de mancal. A água de arraste de cinzas e o efluente tratado foram utilizados como fontes de água para os processos citados acima.

As equações envolvidas na programação matemática para integração mássica são descritas a seguir.

Balanço de massa global

$$\sum_{i \in \{C\}} F_i = \sum_{i=1}^{NoU} W_i - \sum_{i \in \{C\}} M_i + \sum_{i=1}^{NoU} N_i + \sum_{i=1}^{NoU} R_i \quad (7)$$

Onde:

F_i – vazão mássica de água clarificada para reposição no processo i (t/h);

W_i – vazão mássica de efluente líquido descartado no processo i (t/h);

M_i – carga ou vazão mássica de poluente j que entra no processo i (t/h);

N_i – vazão mássica de água perdida no processo i por evaporação (t/h);

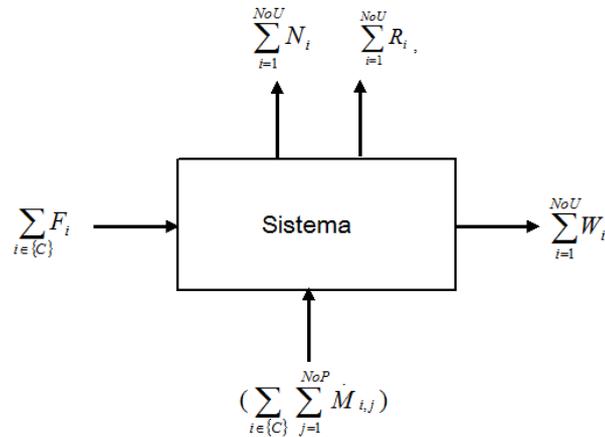
R_i – vazão mássica de água perdida no processo i por respingos (t/h);

NoU – número total de unidades de processo;

{C} – conjunto das unidades que fazem uso de água.

A Figura 2 mostra o sistema considerado para a construção do balanço de massa global.

Figura 2: Esquema representativo do balanço de massa global do sistema.



Fonte: Autor, 2015.

Função objetivo

$$\text{MinF} = \sum_{i=1}^{NoU} F_i \quad (8)$$

Onde:

MinF – função objetivo (minimizar o consumo de água clarificada de reposição).

Carga mássica de poluente que entra no processo

$$M_i = Q_{outi} * COUT_i + R_i * COUT_i - Q_{ini} * CIN_i \quad (9)$$

Onde:

Q_{ini} – vazão mássica de água que entra no processo i (t/h);

Q_{outi} – vazão mássica de água que sai do processo i (t/h);

CIN_i = concentração do parâmetro na entrada do processo i (mg/L);

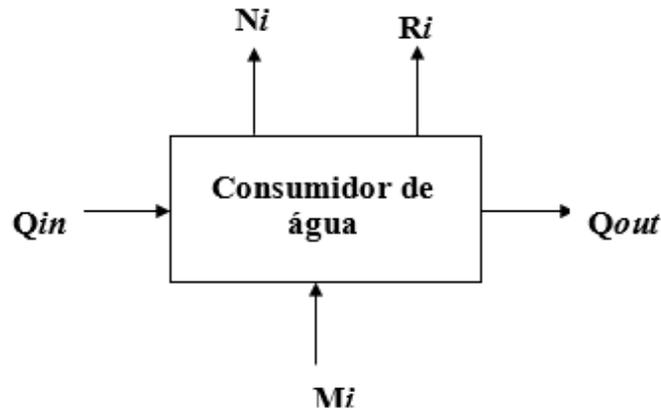
$COUT_i$ = concentração do parâmetro na saída do processo i (mg/L).

Balanço de massa em volta de cada unidade consumidora de água

$$Q_{outi} = M_i + Q_{ini} - N_i - R_i \quad (10)$$

A Figura 3 mostra um esquema do balanço de massa para as unidades de processo que fazem uso da água.

Figura 3: Esquema representativo das unidades que consomem água.



Fonte: Autor, 2015.

O balanço de massa em volta de cada nó de mistura de correntes é representado pela Equação 11. O nó de mistura de correntes representa o ponto em que as diferentes correntes de reúso provenientes das demais unidades que irão alimentar os processos se reúnem.

$$F_j + \sum_{i \neq j}^{\text{NoU}} L_{j,i} = Q_{inj} \quad (11)$$

Onde:

$L_{j,i}$ – vazão mássica de água de reúso que sai da unidade i e entra na unidade j (t/h).

O balanço de massa em volta de cada nó de divisão de corrente é ilustrado na Equação 12. O nó de divisão de corrente distribui a purga dos processos e promove o seu envio para as demais unidades de processo que podem consumir esta corrente.

$$W_j + \sum_{i \neq j}^{\text{NoU}} L_{i,j} = Q_{outj} \quad (12)$$

Onde:

$L_{i,j}$ – vazão mássica de reúso que sai da unidade j e entra na unidade i (t/h).

O balanço de massa por componente em volta de cada nó de mistura de correntes pode ser visualizado na Equação 13.

$$CF_j * F_j + \sum_{i \neq j}^{\text{NoU}} COUT_{j,i} * L_{j,i} = CIN_j * Q_{inj} \quad (13)$$

Onde:

CF = concentração do parâmetro na água clarificada de reposição do processo j (mg/L).

O balanço de massa por componente em volta de cada unidade é apresentado na Equação 14.

$$COUT_i * Q_{outi} + COUT_i * R_i = M_i + CIN_i * Q_{ini} \quad (14)$$

Restrições operacionais de cada unidade que faz uso de água estão expressas nas Equações 15 e 16.

$$CIN \leq Cin^{m\acute{a}x}, \text{ para } i \in \{C\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP \quad (15)$$

$$COUT \leq Cout^{m\acute{a}x}, \text{ para } i \in \{C\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP \quad (16)$$

Onde:

$C_{in}^{m\acute{a}x}$ – concentração máxima do parâmetro na água que entra no processo (mg/L);

$C_{out}^{m\acute{a}x}$ – concentração máxima do parâmetro na água que sai do processo (mg/L);

NoP – número de parâmetros considerados na integração mássica.

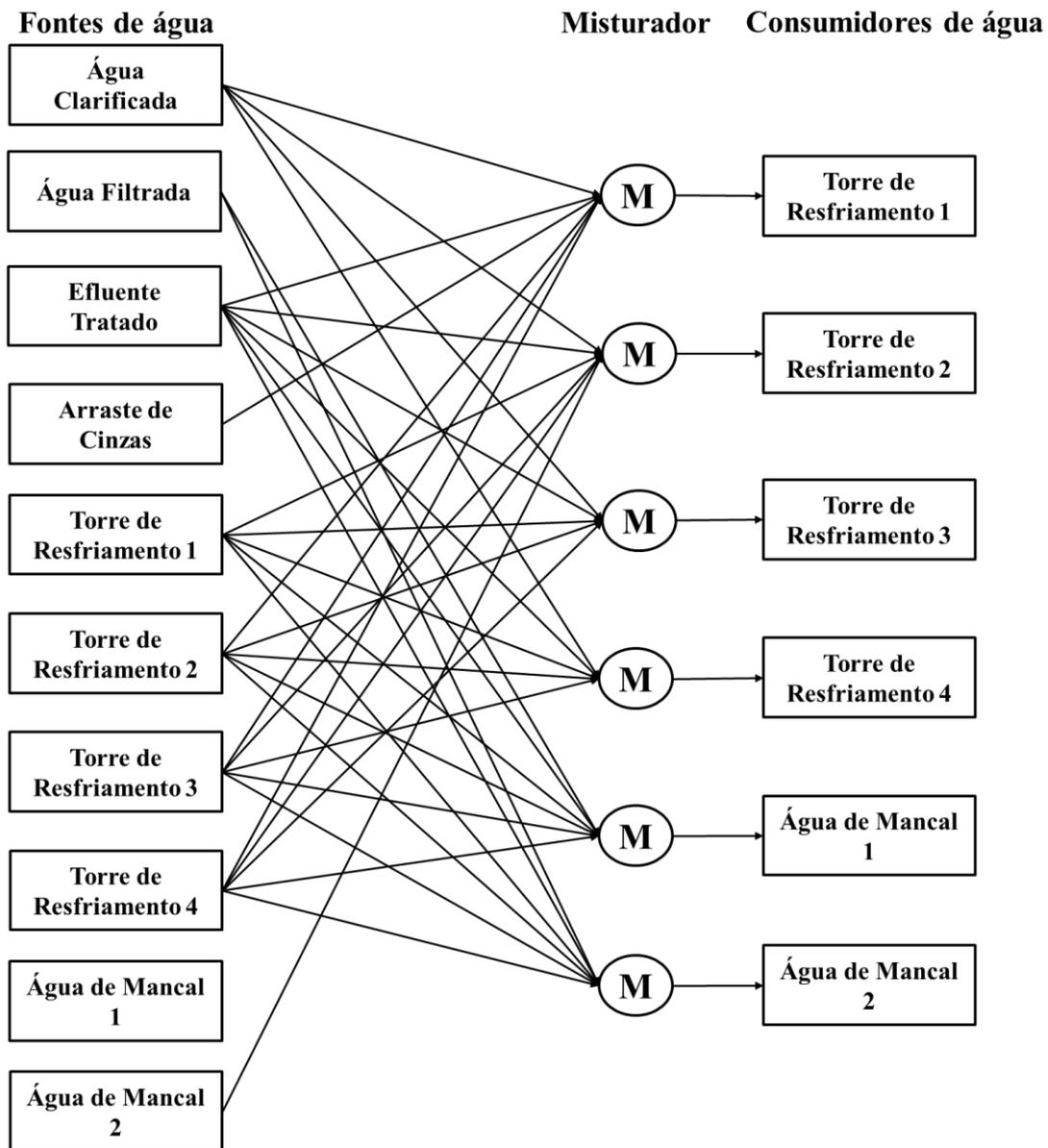
Além dos balanços materiais, as seguintes restrições são inseridas no modelo:

- A água que sai de um processo pode ser reusada em todos os outros processos, a exceção do processo original;
- As espécies envolvidas não interagem entre si (não ocorrem reações químicas entre as espécies ou não sofrem alterações químicas e/ou físicas);
- A água de mancal 2 deve ser direcionada para a torre de resfriamento 2 (esta restrição facilita a implantação do reúso, devido à proximidade dos dois sistemas);
- A água de mancal 1 não pode ser reusada, devido às perdas no sistema de distribuição, que será discutido no Capítulo 4 (Resultados);
- A água de arraste de cinzas deve ser direcionada para a torre de resfriamento 1 (esta restrição facilita a implantação do reúso, devido à proximidade dos dois sistemas).

A superestrutura resultante das restrições estabelecidas nesta dissertação é apresentada na Figura 4. Para efeitos de representação matemática, cada unidade consumidora de água e geradora de efluente é composta por três etapas: um misturador, um processo e um divisor de correntes. Os misturadores reúnem as correntes provenientes das demais unidades que irão alimentar os processos. Nos processos, os contaminantes são adicionados a uma taxa constante, e a corrente

proveniente da saída do processo alimenta um divisor de correntes que realiza a distribuição para as demais unidades.

Figura 4: Superestrutura proposta para a otimização da rede de consumo de água.



Fonte: Autor, 2015.

Como estimativas iniciais para o software de otimização, foram inseridas as vazões médias de consumo de água e descarte de efluentes das quatro torres de resfriamento e dos dois sistemas de água de mancal.

O Apêndice A apresenta a programação matemática utilizada para integração mássica no software GAMS versão 24.4.6.

3.6 Avaliação Econômica

Para cada oportunidade de reúso mapeada, foi construído um balanço econômico. Segundo Liaw e Chen (2004), a avaliação econômica da implantação de um sistema de reúso deve considerar os custos com a captação e tratamento de água, implantação e operação do sistema de reúso, e tratamento e descarte de efluentes líquidos. Nesta dissertação a avaliação econômica foi construída com base nas informações de custos de tratamento de cada tipo de água utilizada e custo evitado com o tratamento de efluentes. Os valores do custo de produção de cada tipo de água e tratamento de efluentes foram obtidos do banco de dados da empresa.

Para comparar o investimento necessário para a implantação de cada sugestão de reúso foram considerados os critérios de comprimento de tubulação necessária e a necessidade ou não de instalação de um sistema de bombeamento. O comprimento de tubulação foi aproximado pela distância em linha reta entre os sistemas a serem interligados para o reúso, e para a definição da necessidade de um sistema de bombeamento foram avaliadas as diferenças de pressão dos sistemas envolvidos.

Para que não houvesse uma abertura dos dados internos da empresa, o custo dos projetos foi normalizado. A Equação 17 apresenta o método de cálculo utilizado para a comparação e priorização das sugestões de reúso desta dissertação.

$$\text{Custo}_{\text{normalizado}i} = \frac{(\text{Custo de investimento}_i) / (\text{Custo mensal evitado}_i)}{((\text{Custo de investimento}) / (\text{Custo mensal evitado}))^*} \quad (17)$$

Onde:

$\text{Custo}_{\text{normalizado}i}$ – custo normalizado da alternativa de reúso i (adimensional);

$(\text{Custo de investimento})_i$ – custo para instalação da alternativa de reúso i (reais);

$(\text{Custo mensal evitado})_i$ – custo mensal evitado com tratamento de efluentes e consumo de água da alternativa de reúso i (reais/mês);

$((\text{Custo de investimento}) / (\text{Custo mensal evitado}))^*$ - maior custo encontrado entre as alternativas de reúso (mês).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões do trabalho realizado, iniciando pelo uso da água na indústria, passando pela apresentação do balanço hídrico, caracterização das correntes e finalmente pela avaliação de alternativas de reúso em cascata através de balanços de massa e programação matemática.

4.1 Tipos de água utilizados na indústria

A seguir são descritos os diferentes tipos de água produzidos e os processos que utilizam as águas com diferentes características. A água utilizada na indústria é captada do rio Caí e uma Estação de Tratamento de Água (ETA) é responsável pela produção de diferentes qualidades de água. A estação de bombeamento de água bruta do rio Caí fica localizada à aproximadamente dois quilômetros da ETA, e os seguintes processos são utilizados para o seu tratamento: clarificação, filtração, cloração, filtro de areia e carvão (descloração), osmose reversa e troca iônica (desmineralização) e carvão ativado associado com resinas de troca iônica catiônica e aniônica (polimento de condensado).

As águas tratadas e utilizadas pelos diversos consumidores recebem a seguinte denominação: água clarificada (tratamento convencional), água desmineralizada (osmose reversa e troca iônica), água para arraste de cinzas, água de incêndio, água de mancal, água potável, água de resfriamento e água de serviço. Cada tipo de água utilizada é descrito a seguir, e a sua caracterização é apresentada na seção 4.5 (Caracterização das correntes de água).

4.1.1 Água clarificada

Esta água é obtida por coagulação seguida de floculação. Seu uso na indústria está relacionado à reposição dos sistemas de água de resfriamento e de arraste de cinzas pesadas oriundas da queima de carvão, além de ser utilizada como água de incêndio.

4.1.2 *Água desmineralizada*

A água desmineralizada produzida na indústria pode ser obtida através dos processos de troca iônica e osmose reversa, que operam em paralelo e são ainda submetidos a um polimento final em vasos de resinas mistas (catiônica e aniônica). Em seguida ela é convertida em vapor de alta pressão, que se expande em um conjunto mecânico e movimenta uma turbina, transformando a energia mecânica em energia elétrica.

Esta água deve ter uma qualidade adequada, definida na seção 4.4 (Concentrações limitantes), para que não haja problemas nos equipamentos de geração de vapor. No caso específico da empresa estudada, o vapor é gerado por fornos de craqueamento de duas unidades de olefinas, e por três caldeiras em uma unidade de utilidades.

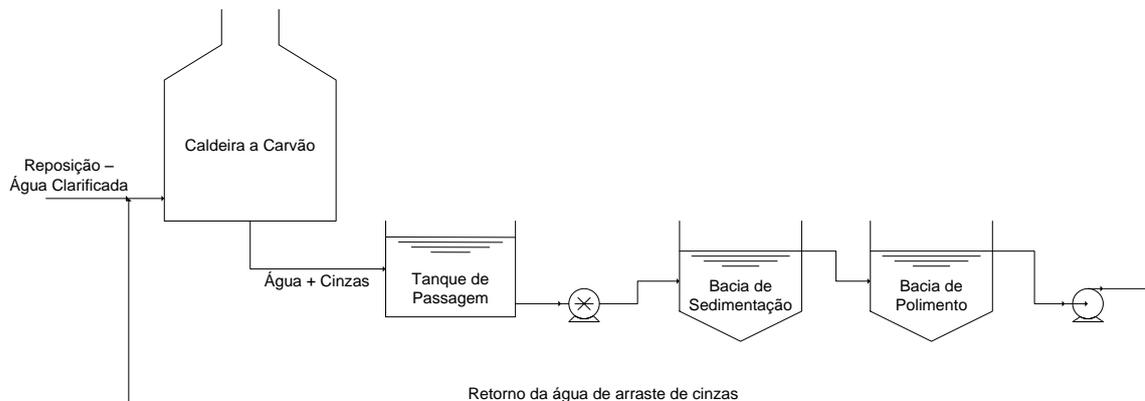
Uma vez utilizada a energia mecânica e térmica do vapor produzido, o mesmo condensa dentro de trocadores de calor e é novamente utilizado como água desmineralizada após passar por leitos de carvão ativado e de resinas catiônicas e aniônicas (polimento de condensado).

4.1.3 *Água para arraste de cinzas*

A água de arraste de cinzas opera em um sistema semi-fechado. A queima de carvão em caldeiras para a produção de vapor gera grandes quantidades de cinza pesada, que precisa ser removida. A remoção é feita por um sistema hidropneumático que arrasta a cinza para um tanque de passagem, a partir do qual a suspensão de cinzas é bombeada para uma bacia de sedimentação, cujo objetivo é a decantação da cinza pesada. A água resultante deste processo passa ainda por uma bacia de polimento para nova sedimentação, e então é bombeada para promover novo arraste de cinzas.

Ineficiências deste sistema obrigam a utilização de água clarificada para suprir o volume necessário para esta finalidade. A Figura 5 ilustra este sistema.

Figura 5: Esquema representativo do sistema de arraste de cinzas pesadas.



Fonte: Autor, 2015.

4.1.4 Água de incêndio

A água clarificada é utilizada para manter a rede de combate a incêndio pressurizada. Existe uma reserva exclusiva para esta finalidade, que possibilita um fornecimento contínuo de água clarificada para combate a incêndio durante 4 horas, podendo também ser fornecida água bruta captada diretamente do rio, sem limite de tempo.

4.1.5 Água de mancal

A água de mancal tem por objetivo o resfriamento dos mancais de equipamentos rotativos. Para o abastecimento desta água existem dois sistemas na indústria, identificados nesta dissertação como Água de Mancal 1 e Água de Mancal 2. A função e características destes dois sistemas de água de mancal são similares, sendo diferenciados apenas pelo fornecimento de água para áreas distintas da indústria. Para manter os parâmetros físico-químicos desta água dentro da especificação requerida, são realizadas purgas para o sistema de tratamento de efluentes orgânicos, e simultânea reposição utilizando água filtrada.

4.1.6 Água filtrada

A água filtrada é obtida através do tratamento da água clarificada em filtros de areia. Esta água é utilizada como água de serviços e reposição do sistema de água

de mancal, além de parte do seu volume ser posteriormente clorado para produção de água potável.

4.1.7 Água potável

A água potável é produzida a partir da filtração da água clarificada, fazendo a posterior dosagem de cloro e carbonato de sódio para correção de pH. Esta água é utilizada para fins sanitários (descargas de banheiros, pias e cozinhas) e consumo humano.

4.1.8 Água de resfriamento

Esta água é utilizada para remover calor de misturas reativas ou de outros dispositivos que exijam resfriamento devido à geração de energia térmica ou às condições de operação estabelecidas, já que a elevação da temperatura pode comprometer o desempenho do sistema e danificar equipamentos. Dentre os vários processos de resfriamento existentes, a indústria utiliza o modelo de torres úmidas. A Figura 6 mostra uma imagem da torre de resfriamento 1 da indústria.

Figura 6: Imagem da torre de resfriamento 1.



Fonte: Autor, 2015.

A torre de resfriamento é um equipamento que utiliza processos de evaporação e transferência de calor para resfriar a água. Neste sistema, grandes volumes de água são necessários para reposição de perdas que ocorrem principalmente por

evaporação, arraste na corrente de ar e purga devido à concentração de sais, efeito decorrente da evaporação de parte da água do sistema (KRAEMER, 2009).

Na indústria em questão, para a reposição destas perdas é utilizada a água clarificada. Este consumo refere-se à soma de duas parcelas:

1) Reposição das águas de purga, para manter a concentração de sais na água de resfriamento dentro dos limites de interesse. As purgas são feitas de forma contínua;

2) Perdas decorrentes de processos evaporativos e arraste (respingos).

O sistema de água de resfriamento da indústria avaliada é composto de quatro torres de resfriamento e uma rede de mais de 200 permutadores de calor distribuídos pelas áreas de processo, sendo que as principais características de projeto das torres de resfriamento são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características de projeto das quatro torres de resfriamento da indústria.

	Torre de Resfriamento 1	Torre de Resfriamento 2	Torre de Resfriamento 3	Torre de Resfriamento 4
Vazão de água circulante (m ³ /h)	33.000	29.000	6.108	4.000
Gradiente de Temperatura (°C)	15	12	12	14
Carga Térmica (Gcal/h)	495	348	135	56

Fonte: Autor, 2015.

4.1.9 Água de serviço

A água de serviço é uma rede de distribuição de água filtrada. Esta água é utilizada em limpezas de pisos e equipamentos da fábrica, além de alguma utilização pontual para o resfriamento de correntes de processo, entre outros.

4.2 Geração e tratamento de efluentes líquidos

Os efluentes gerados na indústria petroquímica estudada são segregados em três correntes diferentes: efluente orgânico, sanitário e inorgânico. O efluente orgânico provém de purgas dos processos produtivos, destacando-se entre elas a purga do sistema de vapor de diluição das duas unidades de olefinas, devido a injeção de vapor

em contato com nafta petroquímica nos fornos de craqueamento, conferindo a característica de efluente orgânico ao condensado de vapor gerado; águas pluviais recolhidas das áreas operacionais, águas de lavagens e outras fontes que se caracterizam por ser de natureza orgânica. O efluente sanitário é proveniente de áreas administrativas, vestiários, banheiros e restaurantes. Por fim, o efluente inorgânico é originado de purgas das torres de resfriamento, e da estação de tratamento de água, que se caracterizam por ser de natureza inorgânica.

4.2.1 Tratamento Primário

O efluente orgânico passa por um tratamento primário dentro da indústria. A primeira etapa deste tratamento é o recolhimento do óleo feito por separadores de água e óleo. Neste equipamento o efluente passa por placas inclinadas com ondulações que criam uma pequena turbulência que favorece o fenômeno de coalescência do óleo leve, que flota para a superfície e é recolhido e utilizado como combustível de caldeiras da empresa. O óleo pesado sedimenta e é enviado para co-processamento em fornos de cimenteiras. O efluente sanitário, passa por medição em uma Calha Parshall e junta-se com o efluente orgânico de processo das indústrias do complexo petroquímico para ser encaminhado à ETE.

O efluente inorgânico passa apenas por medição em uma Calha Parshall e é enviado à ETE juntamente com as demais correntes inorgânicas das empresas do complexo petroquímico.

4.2.2 Tratamento na ETE

Na ETE, o efluente orgânico passa por um gradeamento para retirada dos sólidos grosseiros e em seguida por um separador de óleo antes de ser enviado a uma bacia de equalização. Nesta bacia os efluentes orgânico e sanitário são homogeneizados por agitadores mecânicos e seguem para o tratamento com lodo ativado.

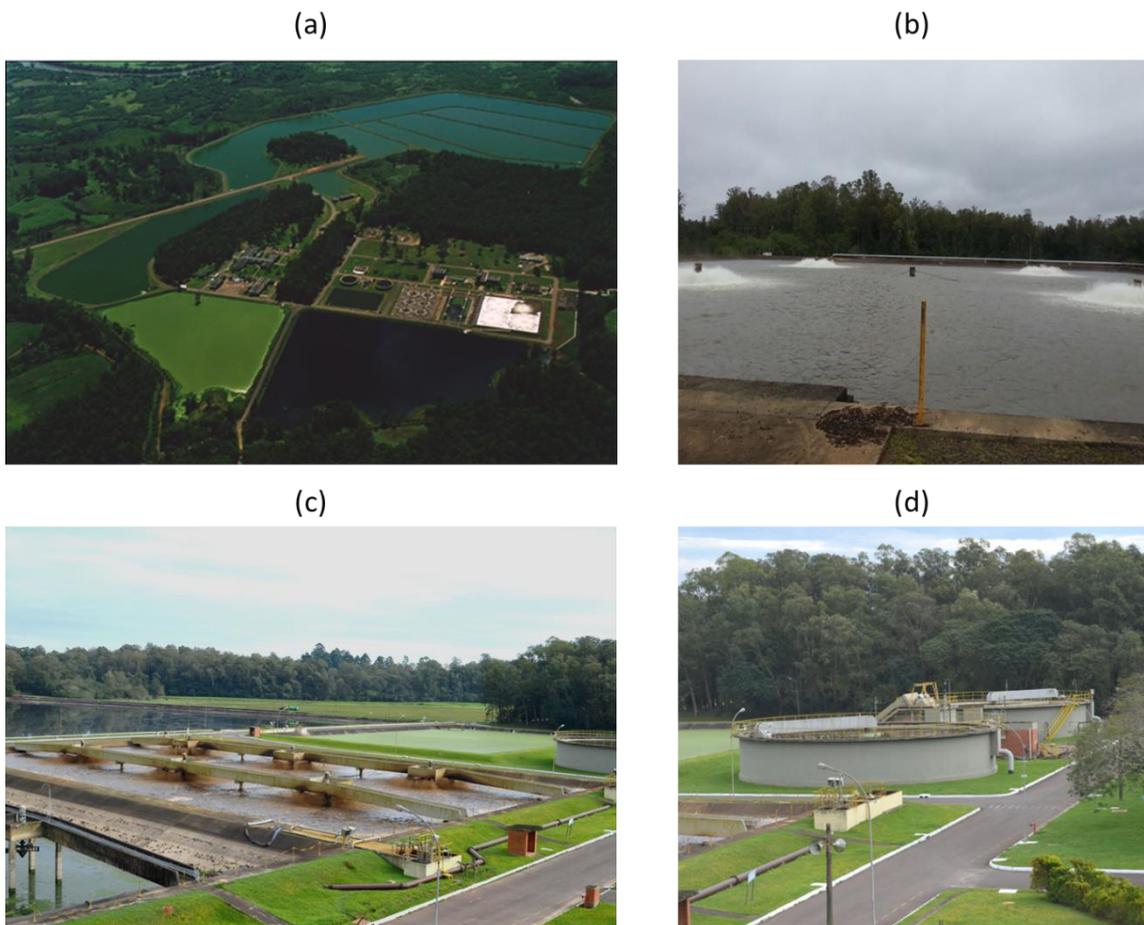
O reator de lodo ativado possui seis aeradores fixos, responsáveis por fornecer o oxigênio necessário para degradar a matéria orgânica. O efluente é transportado por bombas parafuso (que evitam a quebra dos flocos formados no tratamento biológico) até dois decantadores. Neste momento o lodo é sedimentado e direcionado para o tanque de adensamento e posterior disposição em fazendas de lodo. O efluente

passa por filtros de gravidade e em seguida junta-se ao efluente inorgânico que foi previamente neutralizado.

Esta corrente final é enviada para oito lagoas de polimento em série que totalizam uma área de 56 hectares e têm profundidade média de 1,5m. O efluente tratado passa por todas as lagoas em um período de trinta a sessenta dias.

Por fim, o efluente tratado é aspergido sobre o solo, onde sofre uma nova estabilização antes de chegar ao rio através do lençol freático. A Figura 7 apresenta uma vista aérea da Estação de Tratamento de Efluentes (a), a bacia de equalização (b), o reator de lodo ativado (c) e os decantadores (d).

Figura 7: Imagens da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos.



Fonte: Autor, 2015.

4.3 Balanço hídrico

Nesta seção são apresentados os dados obtidos para compor o balanço hídrico da unidade industrial. A Figura 8 mostra o fluxograma de processo que apresenta as

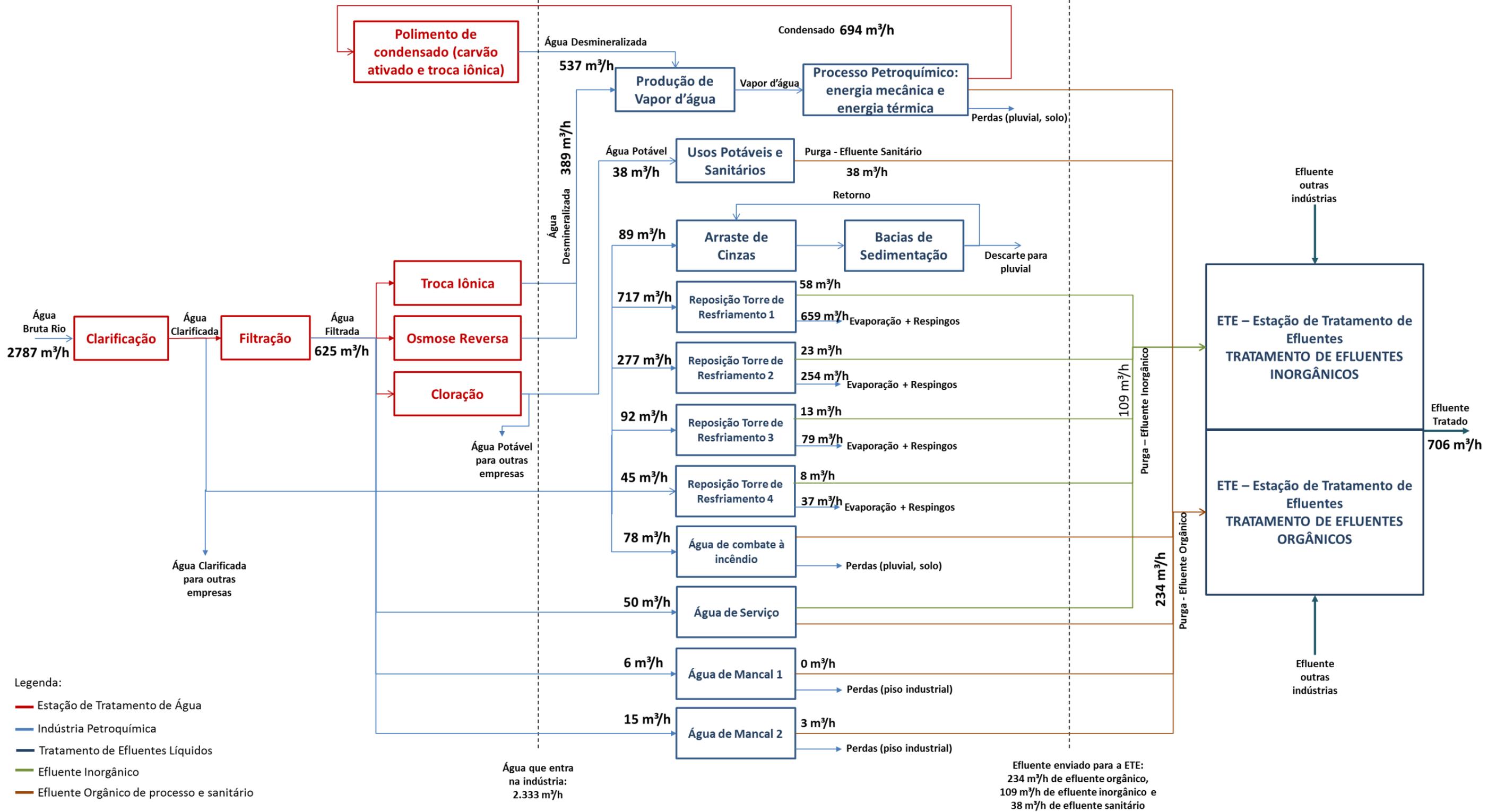
etapas de produção e consumo de água e geração de efluentes. Também são identificadas as vazões envolvidas em cada etapa do processo. Para a interpretação do balanço hídrico deve-se considerar que a estação de tratamento de água atende a indústria estudada e outras nove empresas que compõem o complexo petroquímico. Desta forma, as águas clarificada e potável são fornecidas também às demais empresas, e o volume de água que sai da estação de tratamento de água é diferente do volume de água que entra na indústria avaliada.

A vazão média de água consumida pela indústria avaliada no ano de 2014 foi de 2.333 m³/h, totalizando um consumo anual de 20.437.080 m³, o que corresponde a 4,5 metros cúbicos para cada tonelada de produtos petroquímicos produzidos. Este consumo específico de água é baixo quando comparado com outras indústrias químicas. Alkaya e Demirer (2015) identificaram um consumo de água específico de 7,31 m³/t em uma indústria de polietileno tereftalato na Turquia, Tom (2005) identificou um consumo de 6 m³/m³ de petróleo processado em refinarias de petróleo, e a Associação Brasileira da Indústria Química divulgou em 2015 um consumo médio de água por tonelada produzida pela indústria química brasileira de 4,75 m³/t (ABIQUIM, 2015).

Com relação aos tipos de água mais consumidos, a água clarificada representa 55,5% do consumo de água da indústria, sendo o maior consumo da unidade. Em seguida está o consumo de água desmineralizada, representando 40,0% do total. A água filtrada corresponde à 3,0%, e a água potável, 1,5% do total.

A vazão média de efluentes líquidos tratados pela Estação de Tratamento de Efluentes é de 706 m³/h. Esta vazão é resultante do tratamento de efluentes de todas as empresas do complexo petroquímico (dez empresas).

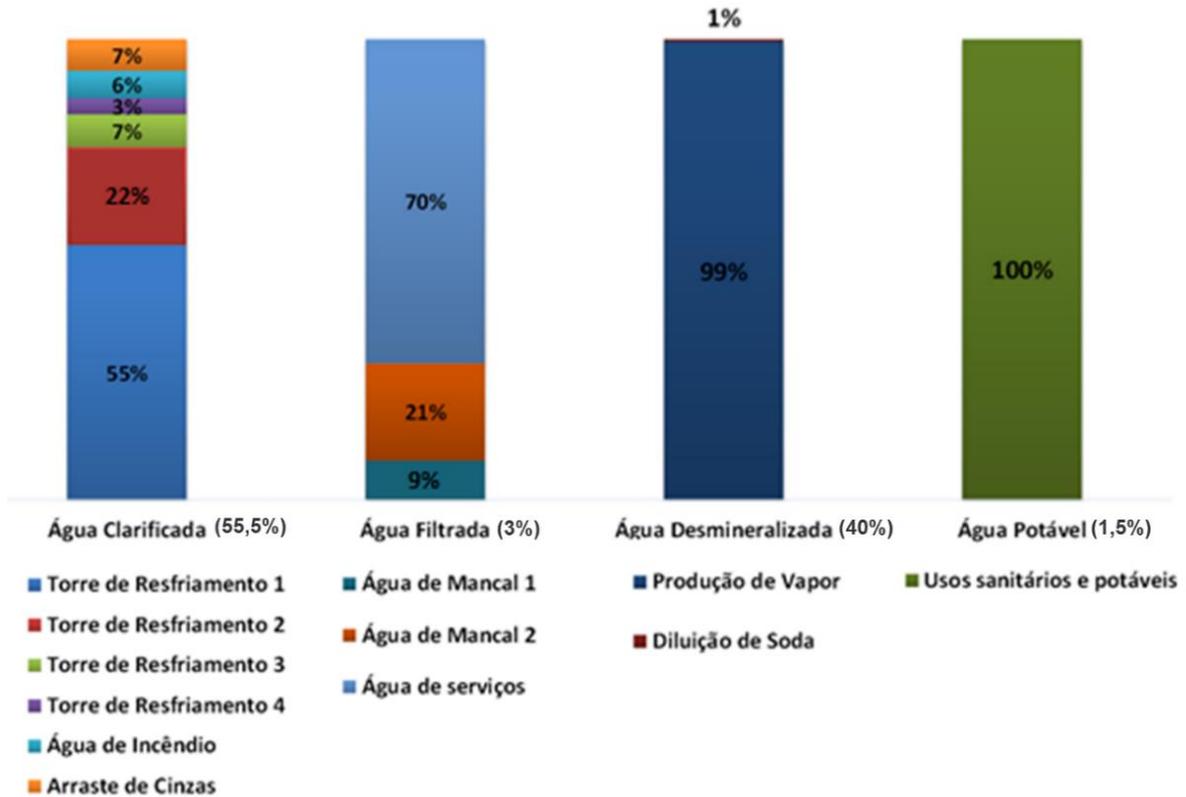
Figura 8: Balanço hídrico da indústria petroquímica.



Fonte: Autor, 2015.

Para avaliar os usos de cada tipo de água, foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 9.

Figura 9: Estratificação dos usos para cada tipo de água produzida.



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 9 demonstra que a água clarificada é utilizada principalmente para reposição do sistema de água de resfriamento (87%), sendo a Torre de Resfriamento 1 a maior consumidora, seguida da Torre de Resfriamento 2, 3 e 4, respectivamente. Isto deve-se ao grande volume de água evaporada e purgada para a manutenção dos critérios de qualidade da água de resfriamento. As torres de resfriamento são reconhecidamente grandes consumidoras de água. Segundo Goodman e Silva (2014) as grandes torres de resfriamento, podem recircular de 45.360 a 113.400 m³/h de água, e evaporar aproximadamente 1.404 a 3.420 m³/h.

O uso de água clarificada para arraste de cinzas e como água de incêndio, também é bastante significativo, representando 7% e 6% do total de água clarificada, respectivamente.

A água filtrada é destinada para uso como água de serviços e reposição do sistema de água de mancal da planta de olefinas 1 e 2. Sobre a água potável, observa-se que seu uso é 100% destinado para fins sanitários e potáveis.

Quanto à utilização da água desmineralizada verifica-se que 99% é utilizada para produção de vapor, sendo apenas 1% utilizado para diluição de soda cáustica nas plantas de olefinas. Com relação à produção de água desmineralizada, 58% dela é obtida a partir do polimento do retorno de condensado, ou seja, a maior parte da água desmineralizada já é obtida pelo reúso de água de processo. Apenas 42% da água desmineralizada é obtida a partir do tratamento completo da água bruta captada do rio.

4.4 Concentrações limitantes

Para a avaliação da possibilidade de reúso é necessário que se estabeleça as concentrações limitantes dos parâmetros controlados na água. Estas concentrações devem ser adequadas para que não ocorra prejuízo ao processo durante a sua utilização. A Tabela 4 mostra o padrão de qualidade recomendado por dois autores (MANCUSO e SANTOS, 2003; MIERZWA e HESPANHOL, 2005) que compilaram os critérios usualmente utilizados pelas indústrias para água de resfriamento e água desmineralizada para alimentação de caldeiras de alta pressão.

Tabela 4: Padrões de qualidade recomendado pela literatura para água de resfriamento e desmineralizada.

	Água de Resfriamento	Água Desmineralizada
Turbidez (ppm caulim)	50	ne
pH	6,0 a 9,0	8,2 a 9,0
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	350	40
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	125	0,025
Cloretos (mg/L)	500	Ne
Sulfatos (mg/L)	200	Ne
Sílica (mg/L)	50	0,7
Ferro (mg/L)	0,5	0,05
Fosfato (mg/L)	4,0	ne
DQO (mgO ₂ /L)	75	1,0
Zinco (mg/L)	ne	0,01
Sólidos em suspensão (mg/L)	100	0,5

ne: não especificado

Fonte: Mancuso e Santos, 2003; Mierzwa e Hespanhol, 2005.

A Tabela 5 mostra as concentrações limites estabelecidas pela indústria avaliada, máximas ou mínimas, para cada tipo de água utilizada.

Tabela 5: Padrões de qualidade utilizados pela indústria para os diferentes tipos de água.

	Água Clarificada ¹	Torre de Resfriamento 1 ¹	Torre de Resfriamento 2 ¹	Torre de Resfriamento 3 ¹	Torre de Resfriamento 4 ¹	Água Desmineralizada ¹	Água de Mancal 1 e 2 ¹	Efluente Tratado ²	Água Potável ³
Turbidez (ppm caulim)	< 2	< 30	< 30	< 30	< 30	ne	< 30	ne	5
pH	7 a 8	8 a 8,8	8 a 8,8	8 a 8,8	8 a 8,8	6 a 7	7,5 a 8,5	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Condutividade (µs/cm)	ne	<4000	<4000	< 4000	<4000	<0,3	< 3000	ne	ne
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	ne	>80	>50	> 50	>50	ne	> 50	ne	ne
Alumínio (mg/L)	<0,5	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	0,2
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	<10	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	15
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	ne	400	400	400	400	ne	<50	ne	500 (Dureza Total)
Cloretos (mg/L)	ne	<1000	<1000	<1000	<1000	ne	<1000	<700	250
Sulfatos (mg/L)	ne	(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)	ne	(Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻)	ne	250			
Sílica (mg/L)	ne	< 300	< 300	< 300	< 300	<0,02	< 150	ne	ne
Ferro (mg/L)	ne	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	<0,01	< 2,0	<5	0,3
Fosfato (mg/L)	ne	5,0 a 7,0	5,0 a 7,0	6,0 a 8,0	7,0 a 9,0	ne	6,5 a 8,5	ne	ne
DQO (mgO ₂ /L)	ne	<30	<25	<25	<25	ne	<20	<100	ne
Zinco (mg/L)	ne	>0,7	>0,7	>0,7	>1,0	ne	> 2,0	<1	5
Sólidos em suspensão (mg/L)	ne	<30	<30	<30	<30	ne	<20	ne	ne
Cloro Livre (mg/L)	0,3 a 0,8	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	ne	ne	ne	5
Cloro Total (mg/L)	ne	0,7 a 1,2	0,7 a 1,2	0,8 a 1,5	0,7 a 1,2	ne	ne	ne	ne

1 Parâmetros estabelecidos pela indústria estudada

2 Parâmetros legais definidos pela portaria estadual 4/96

3 Parâmetros legais da portaria MS 2914/2011

ne: não especificado

Fonte: Autor, 2015.

Comparando os critérios adotados pela indústria e os citados pelos autores, observa-se que os padrões da indústria estudada para água desmineralizada estão mais restritivos do que os dos autores para sílica, ferro e pH. Para a água de resfriamento os parâmetros turbidez, alcalinidade, DQO e sólidos em suspensão são inferiores na indústria avaliada do que os citados pelos autores. Já os parâmetros dureza cálcio, soma de cloretos e sulfatos, sílica, ferro e fosfato são superiores. Nesta dissertação, foram utilizadas as concentrações limitantes estabelecidas pela indústria para comparações e cálculos de alternativas de reúso.

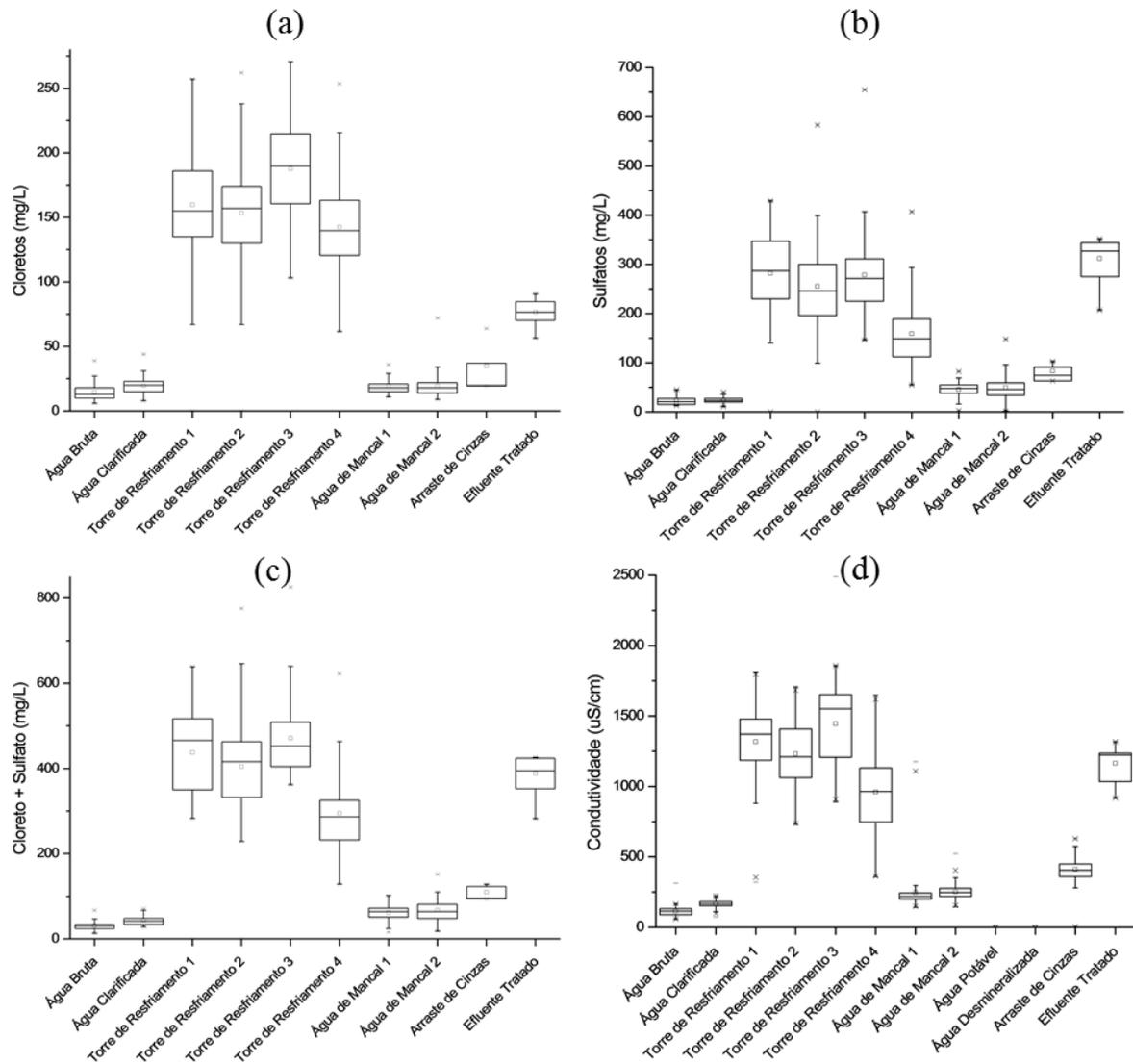
4.5 Caracterização das correntes de água

A seguir são apresentadas as distribuições de concentração de cada parâmetro avaliado nas diferentes correntes aquosas estudadas. Os parâmetros escolhidos possuem relevância para garantir a confiabilidade dos processos produtivos da empresa. Os períodos e frequências de análise utilizados para esta avaliação podem ser conferidos no Capítulo 3 (Metodologia), Seção 3.4 (Caracterização dos usuários de água) desta dissertação. Ressalta-se que para diversos parâmetros foram realizadas análises diárias, promovendo uma boa representatividade dos dados apresentados.

A soma das concentrações de cloreto e sulfato, suas concentrações individuais e a condutividade das correntes avaliadas são apresentadas em conjunto na Figura 10, uma vez que a condutividade é relacionada à presença de íons dissociados na água (KRAEMER, 2009).

Observa-se que as maiores concentrações de cloretos (a) e sulfatos (b) são encontradas nas águas de resfriamento e efluente tratado, sendo que o efluente tratado corresponde ao efluente resultante da última etapa de tratamento da ETE apresentada na Seção 4.2 (Geração e tratamento de efluentes líquidos). As concentrações de cloretos e sulfatos na água bruta, clarificada, mancal 1, mancal 2 e arraste de cinzas encontram-se dentro de uma mesma ordem de grandeza. Constatase ainda que existe um pequeno acréscimo na concentração destes íons (c) na água clarificada, quando comparada à água bruta, possivelmente devido à dosagem de produtos químicos para o tratamento da água, dentre eles o sulfato de alumínio. Um comportamento bastante similar é observado para a condutividade das correntes (d), provocada pela presença de íons dissolvidos, entre eles, íons sulfato e cloreto.

Figura 10: Gráficos *box plot* dos parâmetros cloretos (a), sulfatos (b), soma de cloretos e sulfatos (c) e condutividade (d) das correntes avaliadas.

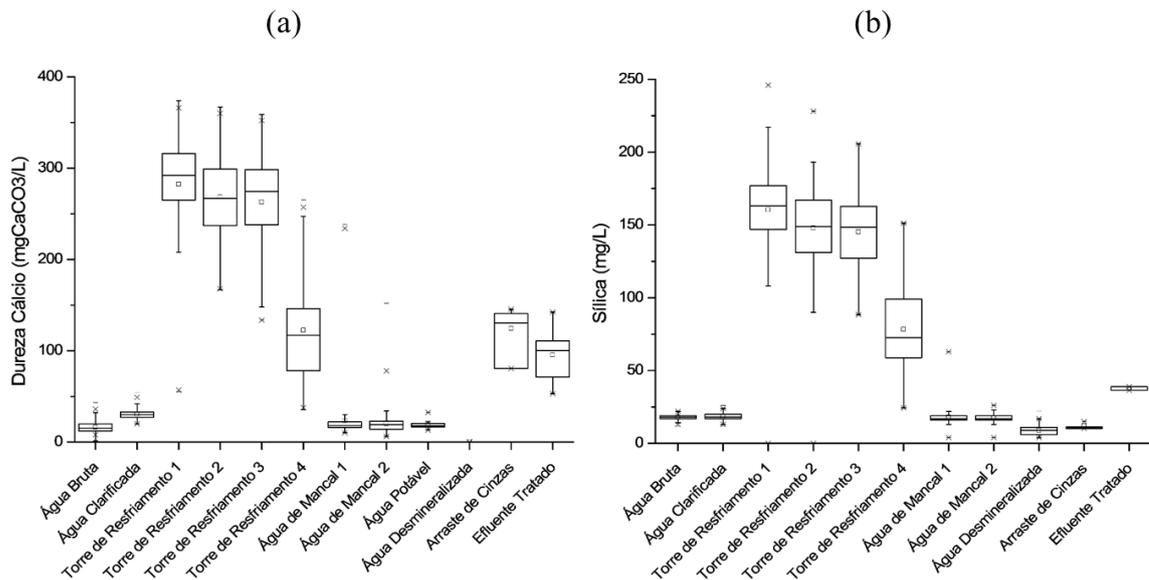


Fonte: Autor, 2015.

Comparando as concentrações de cloreto (a), sulfato (b) e condutividade (d) das correntes avaliadas com os valores de referência internos da empresa, houve ultrapassagem do valor recomendado de condutividade para a água desmineralizada ($0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$), sendo que a concentração média encontra-se dentro dos limites.

A Figura 11 mostra a concentração de dureza cálcio e sílica nas diferentes correntes, ambos parâmetros responsáveis por incrustações em equipamentos de processo (RUSHING *et al.*, 2003; KRAEMER, 2009; MALAKOOTIAN *et al.*, 2010).

Figura 11: Gráficos *box plot* dos parâmetros dureza cálcio (a) e sílica (b) nas correntes avaliadas.



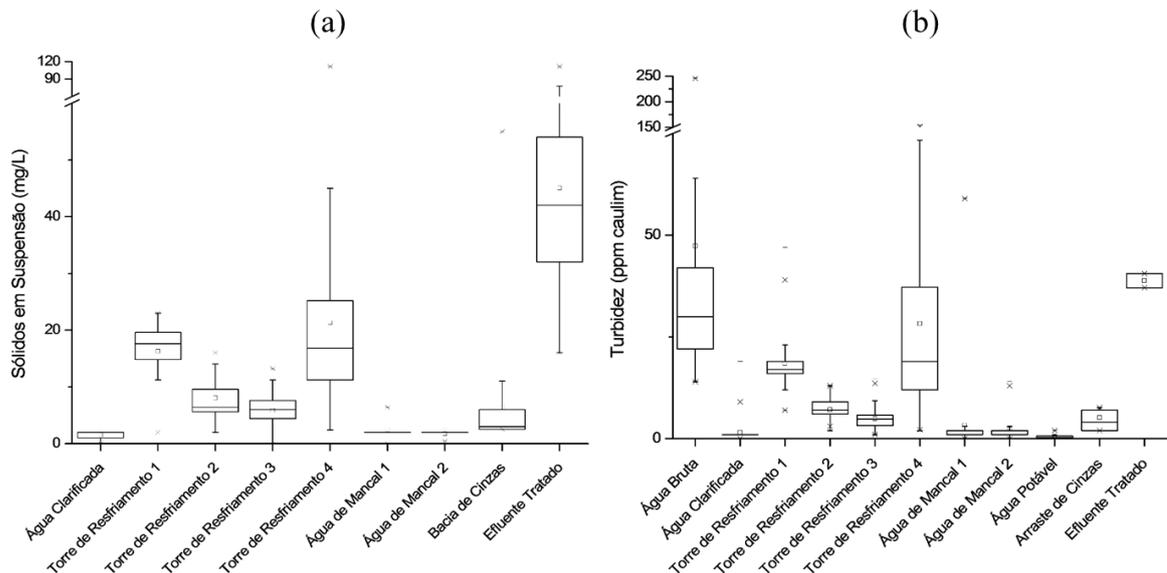
Fonte: Autor, 2015.

É possível constatar três patamares de concentração de dureza cálcio (a), sendo as correntes mais concentradas as torres de resfriamento 1, 2 e 3, com médias entre 250 e 300 mg/L. Em seguida aparecem a torre de resfriamento 4, a água de arraste de cinzas e o efluente tratado, com concentrações médias entre 100 e 150 mg/L. Com concentrações médias inferiores a 50 mg/L estão a água bruta, clarificada, potável, mancal 1 e 2, e desmineralizada; sendo a concentração desta última muito inferior à das demais. Comparando as concentrações obtidas com os limites estabelecidos pela indústria, percebe-se valores superiores ao padrão nas correntes de água de mancal 1 e 2.

Para a sílica (b) é identificado um comportamento similar à dureza cálcio (a) para as torres de resfriamento, efluente tratado, água bruta, clarificada, potável, mancal 1 e 2, e desmineralizada. Para a água de arraste de cinzas é observado um patamar inferior para a presença de sílica quando comparado à dureza cálcio. Comparando as concentrações obtidas com os valores de referência internos da empresa, houve ultrapassagem do valor recomendado de sílica para a água desmineralizada (0,02 mg/L), sendo que a concentração média encontra-se dentro dos limites.

As concentrações de sólidos em suspensão e turbidez são apresentadas na Figura 12.

Figura 12: Gráficos *box plot* dos parâmetros sólidos em suspensão (a) e turbidez (b) nas correntes avaliadas.



Fonte: Autor, 2015.

Um comportamento muito similar é identificado para os dois parâmetros, uma vez que a turbidez é bastante influenciada pela presença de sólidos em suspensão (AL-YASERI *et al.*, 2013). As maiores concentrações de sólidos em suspensão (a) são apresentadas na corrente de efluente tratado, devido principalmente ao aumento de sólidos no tratamento terciário (lagoas de polimento), com a incorporação de algas e partículas de sedimento.

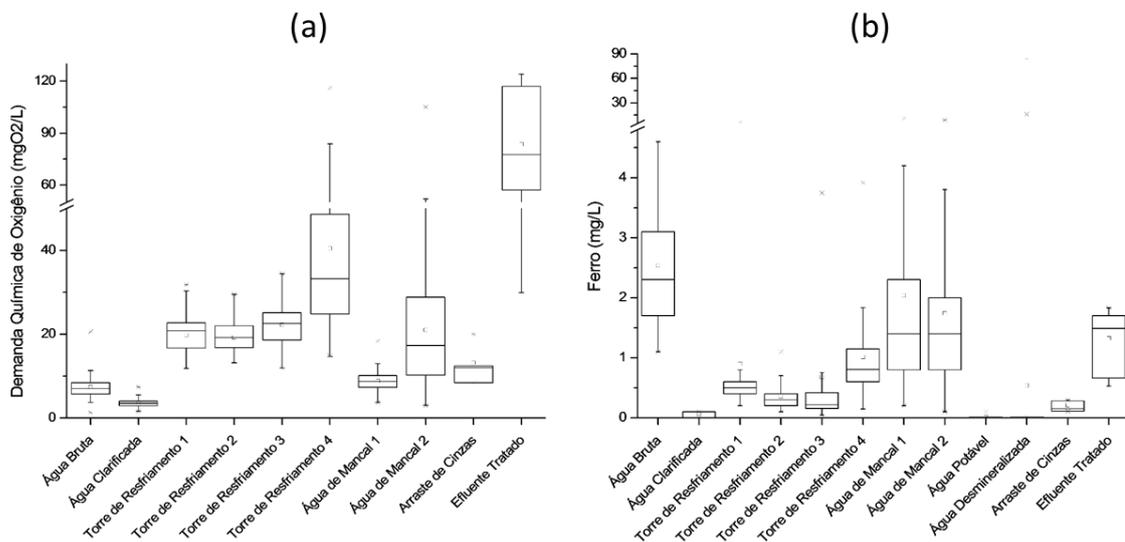
As torres de resfriamento também apresentam concentrações elevadas para este parâmetro, principalmente as torres 1 e 4, sendo que a torre 4 apresenta maior variabilidade nos resultados. As águas clarificada e de mancal 1 e 2 apresentam as menores concentrações deste parâmetro, e a água para arraste de cinzas, apesar de apresentar uma média dentro da mesma ordem de grandeza dessas águas, possui uma maior variabilidade na concentração de sólidos em suspensão. Comparando as concentrações de sólidos em suspensão obtidas com os padrões de qualidade da indústria para água de resfriamento (30 mg/L), apenas a torre de resfriamento 4 apresenta valores superiores aos padrões no período avaliado, sendo que sua concentração média atende ao padrão.

As maiores concentrações de turbidez (b) são identificadas no efluente tratado, torres de resfriamento e água bruta. Comparando a turbidez obtida com os padrões de qualidade da indústria para água de resfriamento (30 mg/L), as torres de resfriamento 1 e 4 apresentam valores superiores ao limite no período avaliado, sendo que suas concentrações médias atendem ao padrão. As concentrações máximas da água clarificada e água de mancal 1 também ultrapassam os critérios estabelecidos pela indústria para este parâmetro (2 mg/L e 30mg/L, respectivamente).

A demanda química de oxigênio (DQO) (a) e a concentração de ferro (b) são apresentadas na Figura 13. Estes parâmetros são apresentados em conjunto devido à possível influência de compostos inorgânicos, oxidáveis pelo dicromato de potássio, na análise de DQO.

Verifica-se que as concentrações de DQO e ferro nas correntes avaliadas possuem um perfil bastante diferente, o que indica que a DQO presente nas correntes avaliadas é provocada principalmente por compostos orgânicos.

Figura 13: Gráficos *box plot* dos parâmetros demanda química de oxigênio (a) e ferro (b) das correntes avaliadas.



Fonte: Autor, 2015.

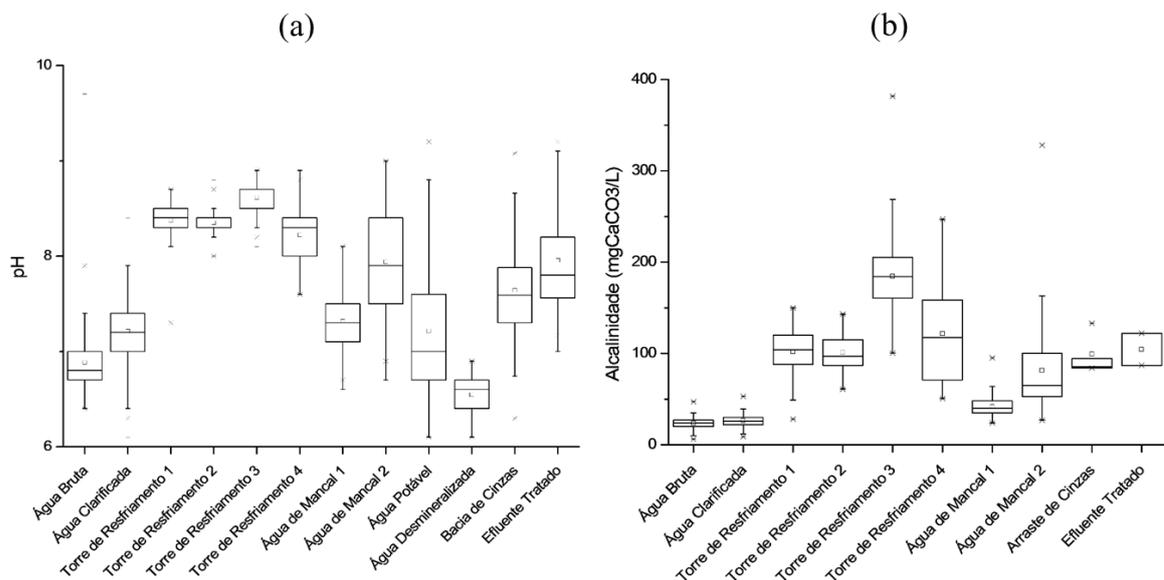
Com relação à DQO, o efluente tratado apresenta as maiores concentrações deste parâmetro, seguido da torre de resfriamento 4. Observa-se ainda que a água de mancal 2 apresenta uma média de DQO superior à água de mancal 1, aspecto este que pode estar relacionado à pequenos vazamentos de hidrocarboneto para o sistema de mancal 2. Comparando as concentrações obtidas com os padrões de referência

da indústria, verifica-se valores superiores aos padrões recomendados pela indústria para as torres de resfriamento 1 (30 mg/L) e torres 2, 3 e 4 (25 mg/L).

As concentrações de ferro mais elevadas são encontradas na água bruta. O processo de floculação e decantação para obtenção da água clarificada reduz sensivelmente as concentrações deste elemento. Observa-se uma concentração mais elevada destes parâmetros na água de resfriamento (fenômeno esperado devido ao ciclo de concentração das torres de resfriamento utilizadas na indústria), e na água de mancal, fenômeno possivelmente causado por corrosão existente neste sistema. Comparando as concentrações obtidas com o padrão interno (3 mg/L) para água de resfriamento, verifica-se ultrapassagens nas quatro torres de resfriamento. Para a água desmineralizada e águas de mancal 1 e 2 também são observadas concentrações superiores ao padrão interno (0,01 mg/L e 2 mg/L, respectivamente).

O pH e a alcalinidade das correntes avaliadas são apresentados na Figura 14. Observa-se que o pH (a) de todas as correntes encontra-se dentro de uma faixa de 6,0 a 10,0.

Figura 14: Gráficos *box plot* dos parâmetros pH (a) e alcalinidade (b) das correntes avaliadas.



Fonte: Autor, 2015.

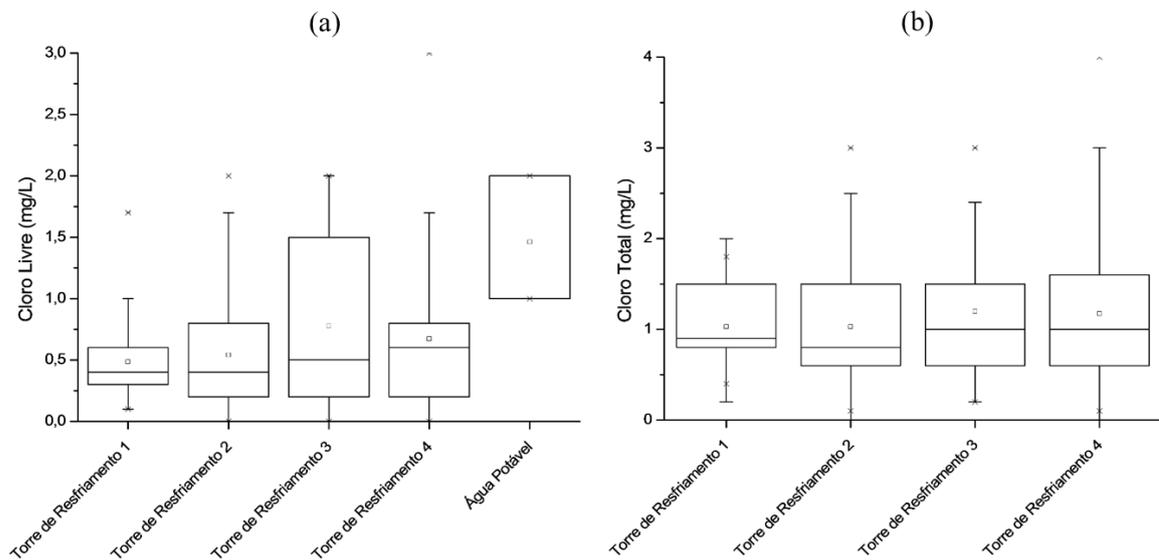
De uma maneira geral, as torres de resfriamento ficam em um patamar acima de 8,0 e a água desmineralizada permanece em uma faixa entre 6,0 e 7,0. Comparando os valores de pH obtidos com os padrões internos da indústria para água

clarificada (7,0 a 8,0), água de resfriamento (8,0 a 8,8), água de mancal (7,5 a 8,5), água potável (6,0 a 9,0) e efluente tratado (6,0 a 9,0), verifica-se que alguns valores obtidos no período avaliado encontram-se fora destas especificações. A água desmineralizada encontra-se dentro do padrão adotado pela indústria (6,0 a 7,0).

Uma alcalinidade mais elevada é observada para as quatro torres de resfriamento, água de mancal 1 e 2, arraste de cinzas e efluente tratado. Uma alcalinidade inferior é apresentada na água bruta e água clarificada. Comparando os valores de alcalinidade obtidos com os padrões internos da indústria para água de mancal (50 mg/L), verifica-se que a água de mancal 1 apresenta uma alcalinidade média inferior ao padrão.

Na Figura 15, são apresentadas as concentrações de cloro livre para desinfecção da água potável e prevenção de desenvolvimento de micro-organismos nos sistemas de água de resfriamento (a) e a concentração de cloro total nas torres de resfriamento (b).

Figura 15: Gráficos *box plot* dos parâmetros cloro livre nas torres de resfriamento e água potável.



Fonte: Autor, 2015.

A água potável apresentou sistematicamente valores de cloro livre abaixo do estabelecido pela portaria MS 2914/2011 (5 mg/L), e as torres de resfriamento eventualmente ultrapassam o limite superior da faixa de cloro total recomendado pela indústria (0,7 a 1,2 mg/L para as torres de resfriamento 1, 2 e 4; e 0,8 a 1,5 mg/L para a torre de resfriamento 3).

Para facilitar a avaliação das características físico-químicas de cada corrente aquosa avaliada, foi elaborada a Tabela 6 que mostra um resumo das concentrações médias e máximas de todas as correntes avaliadas e para todos os parâmetros de interesse. Nesta tabela são grifados os valores que se apresentaram fora da faixa recomendada para uso de acordo com o presente estudo.

Tabela 6: Compilação das concentrações dos parâmetros nas correntes avaliadas.

	Água Bruta		Água Clarificada ¹		Torre de Resfriamento 1		Torre de Resfriamento 2		Torre de Resfriamento 3		Torre de Resfriamento 4		Água Desmineralizada		Água de Mancal 1		Água de Mancal 2		Efluente Tratado		Água Potável		Arraste de cinzas	
	Média	Máx.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.	Média	Max.
Turbidez (ppm caulim)	47	246	1	19	18	47	7	13	5	15	28	154	ne	ne	3	59	2	14	39	41	0	2	5	8
pH	6,9	9,7	7,2	8,4	8,4	8,7	8,4	8,8	8,6	9,0	8,2	8,9	6,5	6,9	7,3	8,3	7,9	9,0	8,0	9,4	7,2	9,2	7,6	9,1
Condutividade (µs/cm)	113,1	312,0	165,1	232,0	1317,1	1807,0	1230,5	1706,0	1445,0	2490,	960,7	1648,0	0,1	0,6	244,3	1175,0	251,0	523,0	1163,0	1317,0	ne	ne	411,0	630,0
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	24	47	26	53	102	150	101	143	185	382	122	247	ne	ne	42	95	82	328	105	122	ne	ne	99	133
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	16	43	30	54	283	374	269	367	263	359	122	265	0,125	0,125	24	238	20	152	96	143	19	32	124	146
Cloretos (mg/L)	15	39	20	44	160	257	154	262	188	270	142	254	ne	ne	20	36	19	72	77	91	ne	ne	35	64
Sulfatos (mg/L)	23	45	24	40	282	429	255	583	278	655	159	407	ne	ne	45	82	50	148	312	352	ne	ne	83	103
Sílica (mg/L)	18	22	18	26	160	246	148	228	145	206	78	151	0,009	0,022	18	63	17	26	37,7	38,9	ne	ne	12	15
Ferro (mg/L)	2,5	4,6	0,1	0,1	0,9	6,2	0,4	1,1	0,7	3,7	1,0	3,9	0,011	0,084	2,0	11,7	1,7	9,3	1,32	1,83	0,01	0,09	0,21	0,30
DQO (mgO ₂ /L)	7,4	20,6	3,5	7,4	19,8	31,8	19,3	29,5	22,2	34,4	40,5	181,8	ne	ne	8,8	18,4	21,0	105,1	83,5	124,0	ne	ne	13,2	20,0
Sólidos em suspensão (mg/L)	ne	ne	2	2	16,3	23,0	8,1	16,0	5,9	13,2	21,3	112,0	ne	ne	2,4	6,4	1,8	2,4	45	112	ne	ne	6,4	55,0
Cloro Livre (mg/L)	ne	ne	ne	ne	0,5	1,7	0,5	2,0	0,8	2,0	0,7	3,0	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	1,5	2,0	ne	ne
Cloro Total (mg/L)	ne	ne	ne	ne	1,0	2,0	1,0	3,0	1,2	3,0	1,2	5,0	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne

Valores em negrito e sublinhados: acima dos padrões de referência da indústria

ne: não especificado

Fonte: Autor, 2015.

4.6 Oportunidades de reúso

Nesta seção são apresentadas as oportunidades de reúso identificadas na indústria avaliada. Ela está dividida em reúso em sistemas de água de resfriamento, obtido por balanço de massa, e reúso resultante da programação matemática aplicada.

4.6.1 Reúso em sistemas de água de resfriamento

As torres de resfriamento são grandes consumidoras de água nas indústrias químicas (GOODMAN e SILVA, 2014). Associado a isso, verifica-se que a qualidade da água de reposição das torres de resfriamento geralmente é inferior à qualidade necessária para outras aplicações no processo industrial (KIM e SMITH, 2004). Desta forma, a água de reposição das torres de resfriamento pode ser parcialmente substituída por água de reúso, desde que esta água atenda as restrições para sua aplicação. Para avaliar o reúso em sistemas de água de resfriamento, obtido por balanço de massa, as seguintes alternativas foram consideradas:

- Água de mancal 1 e 2: as concentrações dos parâmetros avaliados, que podem ser conferidos na seção 4.5 (Caracterização das correntes de água), são inferiores quando comparados às torres de resfriamento, portanto possuem potencial de reúso nestes equipamentos;
- Efluente tratado: existe uma grande vazão disponível desta corrente que possui, portanto, potencial para ser utilizada para reposição de torres de resfriamento;
- Água de arraste de cinzas: as concentrações médias dos parâmetros avaliados, que podem ser conferidos na seção 4.5 (Caracterização das correntes de água), inferiores aos sistemas de resfriamento. Além disso, a operação de arraste de cinzas é intermitente, e o seu bombeamento pode ser utilizado para reúso desta água no intervalo das operações de arraste de cinza;
- Purga das torres de resfriamento: devido às diferenças nas concentrações médias das quatro torres de resfriamento, a purga de um equipamento pode ser utilizada para reposição de outras torres de resfriamento, cuja concentração dos parâmetros esteja abaixo da concentração limite.

A seguir são apresentadas as concentrações máximas de cada parâmetro para a reposição de perdas nas torres de resfriamento. As concentrações foram calculadas

utilizando a Equação 4 e considerando para os termos de concentração de cada parâmetro na água clarificada e na água de reúso, as concentrações médias encontradas no período compilado, apresentadas na Tabela 6. Também são apresentadas as máximas vazões de reúso possíveis de serem aplicadas como água de reposição das torres de resfriamento. As vazões foram obtidas fazendo uso da Equação 6 e suas condições de contorno, considerando as concentrações médias das correntes, apresentadas na Tabela 6.

Concentrações máximas na água de reposição das torres de resfriamento

A Tabela 7 mostra as concentrações máximas dos parâmetros na água de reposição calculada para as torres de resfriamento, a exceção do parâmetro alcalinidade, cuja concentração mínima é apresentada.

Tabela 7: Concentrações máximas aceitáveis dos parâmetros na água de reposição das torres de resfriamento.

	$C_{Amáx}$ Torre de Resfriamento 1	$C_{Amáx}$ Torre de Resfriamento 2	$C_{Amáx}$ Torre de Resfriamento 3	$C_{Amáx}$ Torre de Resfriamento 4
Turbidez (ppm caulim)	3,7	5,6	6,9	7,4
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	488,5	750,2	921,5	982,5
Alcalinidade (mg CaCO_3/L)*	9,8	9,4	11,5	12,3
Dureza Cálcio (mg CaCO_3/L)	48,9	75,0	92,1	98,2
Cloretos + Sulfatos (mg/L)	122,1	187,5	230,4	245,6
Sílica (mg/L)	36,6	56,3	69,1	73,7
Ferro (mg/L)	0,4	0,6	0,7	0,7
DQO (mg O_2/L)	3,7	4,7	5,8	6,1
Sólidos em suspensão (mg/L)	3,7	5,6	6,9	7,4

*Concentração mínima.

Fonte: Autor, 2015.

Comparando as concentrações máximas dos parâmetros calculadas (Tabela 7) com as concentrações médias encontradas na água clarificada (Tabela 6), que é usualmente utilizada para reposição de perdas em torres de resfriamento, observa-se que a água clarificada atende aos critérios exigidos para água de reposição das torres de resfriamento. No entanto, quando as concentrações máximas da água clarificada

são avaliadas (Tabela 6), constata-se que eventualmente podem ocorrer ultrapassagens dos limites máximos de operação estabelecidos para os parâmetros turbidez, dureza cálcio e DQO nas torres de resfriamento. Estas ultrapassagens ocorrem em 4,8%, 1,1% e 32,5% das análises realizadas para os parâmetros turbidez, dureza cálcio e DQO, respectivamente. Desta forma, as aplicações de reúso em cascata sugeridas nesta dissertação deverão ser implementadas juntamente com uma sistemática de acompanhamento das vazões e qualidade das águas de reúso. Esta sistemática tem por objetivo garantir o atendimento dos critérios de qualidade da água de resfriamento, uma vez que mesmo sem a prática de reúso em cascata já ocorrem ultrapassagens das concentrações máximas aceitáveis.

Reúso da água de mancal 1 e 2 nas torres de resfriamento

A Tabela 8 mostra as vazões máximas de água de mancal 1 e 2 que podem ser reusadas em cada torre de resfriamento e para cada parâmetro avaliado.

Os valores grifados na Tabela 8 são os mais restritivos para reúso em cascata da água de mancal nas torres de resfriamento, uma vez que são as menores vazões obtidas. Estas são as vazões recomendadas para utilização da purga da água de mancal como água de reposição das torres de resfriamento, e os parâmetros limitantes para este reúso são ferro e DQO.

Tabela 8: Vazões de reúso de água de mancal nas torres de resfriamento.

	Água de Mancal 1				Água de Mancal 2			
	Torre 1 (m ³ /h)	Torre 2 (m ³ /h)	Torre 3 (m ³ /h)	Torre 4 (m ³ /h)	Torre 1 (m ³ /h)	Torre 2 (m ³ /h)	Torre 3 (m ³ /h)	Torre 4 (m ³ /h)
Turbidez	717	277	92	45	717	277	92	45
Condutividade	717	277	92	45	717	277	92	45
Alcalinidade	717	277	92	45	717	277	92	45
Dureza Cálcio	717	277	92	45	717	277	92	45
Cloretos + Sulfatos	717	277	92	45	717	277	92	45
Sílica	717	277	92	45	717	277	92	45
Ferro	101	67	29	15	119	80	34	18
DQO	22	62	39	22	7	19	12	7
Sólidos em suspensão	717	277	92	45	717	277	92	45

Fonte: Autor, 2015.

Recomenda-se ainda que a água de mancal 2 seja reusada como água de reposição da torre de resfriamento 2, devido à proximidade dos sistemas e conseqüente redução de custos de instalação. A água de mancal 1, devido às perdas no sistema durante sua distribuição pela planta industrial, não possui purga direcionada para o tratamento de efluentes. Reparos futuros no sistema de água de mancal 1 e uma conseqüente redução das suas perdas podem viabilizar seu reúso como água de reposição das torres de resfriamento, respeitando as vazões definidas neste estudo.

Conforme apresentado na seção 4.3 (Balanço hídrico), atualmente são descartados 3 m³/h de efluente orgânico do sistema de água de mancal 2. Desta forma, todo o volume de efluente orgânico gerado neste processo poderia ser reusado, proporcionando uma economia anual de 26.280 m³ de água, e deixando de gerar o mesmo volume de efluentes orgânicos.

Reúso de efluente tratado nas torres de resfriamento

A Tabela 9 mostra a vazão máxima de efluente tratado, efluente após tratamento completo na ETE, que pode ser reusado em cada torre de resfriamento e para cada parâmetro avaliado. Os valores grifados na Tabela 9 são os mais restritivos para reúso em cascata do efluente tratado nas torres de resfriamento.

Tabela 9: Vazões de reúso de efluente tratado nas torres de resfriamento.

	Torre de Resfriamento 1 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 2 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 3 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 4 (m ³ /h)
Turbidez	50	34	14	1
Condutividade	232	162	70	7
Alcalinidade	717	277	92	45
Dureza Cálcio	205	189	87	8
Cloretos + Sulfatos	162	115	50	5
Sílica	678	277	92	23
Ferro	157	105	45	4
DQO	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>0,3</u>
Sólidos em suspensão	28	23	11	1

Fonte: Autor, 2015.

Verifica-se que o parâmetro DQO é o limitante, e inviabiliza o reúso em cascata do efluente tratado nas torres de resfriamento, pois somente grandes vazões de reúso justificariam a construção de um sistema de bombeamento do efluente tratado para a indústria. Isto se deve à distância do sistema de tratamento de efluentes, de aproximadamente quatro quilômetros em linha reta.

Visando o reúso total do efluente tratado (706 m³/h), percebe-se a necessidade de redução das concentrações de turbidez, condutividade, dureza cálcio, cloretos e sulfatos, ferro, DQO e sólidos em suspensão, além de sílica para o caso da torre de resfriamento 4.

No presente trabalho foi avaliada a utilização de um tratamento complementar à corrente de efluente tratado, efluente após tratamento completo na ETE, direcionando este efluente para a estação de tratamento de água (ETA) da empresa. A Tabela 10 apresenta as concentrações médias e máximas da água bruta e efluente tratado, para comparação e avaliação da viabilidade do uso da ETA para tratamento complementar desta corrente.

Tabela 10: Concentração dos parâmetros na água bruta e no efluente tratado.

	Água Bruta		Efluente Tratado	
	Média	Máx.	Média	Max.
Turbidez (ppm caulim)	47	246	39	41
pH	6,9	9,7	8,0	9,4
Condutividade (µs/cm)	113,1	312,0	1163,0	1317,0
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	24	47	105	122
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	16	43	96	143
Cloretos (mg/L)	15	39	77	91
Sulfatos (mg/L)	23	45	312	352
Sílica (mg/L)	18	22	37,7	38,9
Ferro (mg/L)	2,5	4,6	1,32	1,83
DQO (mgO ₂ /L)	7,4	20,6	83,5	124,0
Sólidos em suspensão (mg/L)	ne	ne	45	112

Fonte: Autor, 2015.

Observa-se que a turbidez e a concentração de ferro são inferiores no efluente tratado em comparação com a água bruta. A alcalinidade do efluente tratado é superior à da água bruta, qualidade desejada para a sua aplicação no processo petroquímico. Os parâmetros condutividade, dureza cálcio, cloretos e sulfatos são superiores no efluente tratado. No entanto, esses parâmetros podem ser removidos no processo de osmose reversa ou troca iônica existentes na ETA. Desta forma, os parâmetros mais críticos para o reúso de efluentes com tratamento adicional na ETA são a DQO, que apresenta uma concentração superior à água bruta, e os sólidos em suspensão que não possuem dados disponíveis com relação a sua concentração na água bruta. Apesar de a ETA contar com um processo de clarificação e filtração indicado para a remoção de sólidos em suspensão (AERTS e TONG, 2009), é necessária uma avaliação mais detalhada para este parâmetro.

Para uma avaliação conclusiva sobre a eficiência do tratamento adicional do efluente tratado na ETA, visando sua aplicação como água de reposição em torres de resfriamento, ou até mesmo como água desmineralizada, são necessários testes de bancada e piloto. Esta dissertação faz parte de um projeto de reúso de efluentes de uma indústria petroquímica. Desta forma, outras linhas de pesquisa estão avaliando tratamentos adicionais para a corrente de efluente tratado, aplicando as técnicas de eletrodialise e osmose reversa, com o objetivo de adequar a qualidade deste efluente e permitir o seu reúso.

Um caso similar de reúso mostrou-se viável em uma refinaria no estado de Minas Gerais, onde o uso de efluente tratado como água de reposição em torres de resfriamento mostrou-se viável após a aplicação de tratamento avançado com eletrodialise (SANTOS *et al.*, 2015). Durante *et al.* (2015) também reusaram o efluente oriundo de tratamento convencional de uma agroindústria na reposição de perdas de uma torre de resfriamento, sem a necessidade de tratamento adicional. No entanto, observa-se que as concentrações limitantes utilizadas para o uso como água de resfriamento foram menos restritivas do que as utilizadas nesta dissertação.

O reúso total do efluente tratado (706 m³/h) reduziria em 25,3% o volume de água captada diretamente do rio Caí (a vazão captada atualmente é de 2787 m³/h). No entanto, deve-se considerar também que para o tratamento adicional do efluente da empresa na ETA é necessária ainda a segregação da produção de água potável,

uma vez que não é previsto em lei a aplicação de reúso direto planejado de efluentes industriais para consumo humano (MS 2914, 2011).

Reúso da água de arraste de cinzas nas torres de resfriamento

A Tabela 11 mostra a vazão máxima de água de arraste de cinza que pode ser reusada em cada torre de resfriamento e para cada parâmetro avaliado.

Tabela 11: Vazões máximas de reúso de água de arraste de cinza nas torres de resfriamento.

	Torre de Resfriamento 1 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 2 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 3 (m ³ /h)	Torre de Resfriamento 4 (m ³ /h)
Turbidez	477	277	92	45
Condutividade	717	277	92	45
Alcalinidade	717	277	92	45
Dureza Cálcio	144	133	61	33
Cloretos + Sulfatos	717	277	92	45
Sílica	717	277	92	45
Ferro	717	277	92	45
DQO	<u>12</u>	<u>34</u>	<u>21</u>	<u>12</u>
Sólidos em suspensão	271	228	92	45

Fonte: Autor, 2015.

Os valores grifados na tabela são os mais restritivos para reúso em cascata da água de arraste de cinzas nas torres de resfriamento. Estas são as vazões recomendadas para sua utilização como água de reposição das torres, e o parâmetro limitante para este reúso é a DQO. Recomenda-se que a água de arraste de cinzas seja reusada como água de reposição da torre de resfriamento 1, devido à proximidade da tubulação de retorno desta corrente com esta torre, reduzindo o custo de instalação do projeto de reúso.

Ressalta-se ainda que o sistema de bombeamento do retorno da água de arraste de cinzas é subestimado para os períodos de pico de remoção de cinza pesada das caldeiras, sendo necessário nestes períodos a utilização de água clarificada. No entanto, como a limpeza da cinza pesada das caldeiras é uma operação intermitente, é possível a utilização do retorno da água de arraste de cinzas

para reposição da torre de resfriamento 1 nos momentos de inoperância do sistema. A vazão nominal da bomba de transferência de água de arraste de cinzas é de 470 m³/h, portanto, suficiente para o suprimento dos 12 m³/h para a torre de resfriamento 1 nos momentos de intervalo da operação de remoção de cinzas.

No caso do reúso da corrente apontada, 105.120 m³/ano de água seriam economizados.

Reúso das purgas das torres de resfriamento

A Tabela 12 mostra a vazão máxima de água de purga das torres de resfriamento que pode ser reusada nos demais sistemas de resfriamento, para cada parâmetro avaliado.

Os valores grifados na Tabela 12 são os mais restritivos para reúso em cascata da purga das torres de resfriamento. Estas são as vazões recomendadas para sua utilização como água de reposição nas torres, e o parâmetro limitante para este reúso é a DQO.

Avaliando as vazões obtidas para o reúso das purgas das torres de resfriamento, verifica-se que vazões de até 20 m³/h poderiam ser utilizadas como água de reposição (valor obtido para a utilização da purga da torre de resfriamento 1 como água de reposição da torre de resfriamento 2). No caso do reúso desta corrente, 175.200 m³/ano de água seriam economizados, e o mesmo volume de efluentes inorgânicos deixariam de ser gerados.

Tabela 12: Vazões máximas de reúso de purga das torres de resfriamento.

	Purga Torre de Resfriamento 1			Purga Torre de Resfriamento 2			Purga Torre de Resfriamento 3			Purga Torre de Resfriamento 4		
	Torre 2 (m ³ /h)	Torre 3 (m ³ /h)	Torre 4 (m ³ /h)	Torre 1 (m ³ /h)	Torre 3 (m ³ /h)	Torre 4 (m ³ /h)	Torre 1 (m ³ /h)	Torre 2 (m ³ /h)	Torre 4 (m ³ /h)	Torre 1 (m ³ /h)	Torre 2 (m ³ /h)	Torre 3 (m ³ /h)
Turbidez	75	32	17	318	91	45	477	277	45	71	47	20
Condutividade (µs/cm)	141	60	32	218	65	35	181	127	29	291	204	87
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	277	92	45	717	92	45	717	277	45	717	277	92
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	49	23	12	57	24	13	58	54	13	147	136	62
Cloretos + Sulfatos (mg/L)	100	43	23	153	47	25	133	94	22	218	155	67
Sílica (mg/L)	75	33	18	103	36	19	105	83	20	223	177	78
Ferro (mg/L)	160	68	36	637	92	96	318	214	45	212	142	60
DQO (mgO ₂ /L)	<u>20</u>	<u>13</u>	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>13</u>	<u>8</u>	<u>6</u>	<u>18</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>9</u>	<u>6</u>
Sólidos em suspensão (mg/L)	70	32	17	196	74	40	306	258	62	62	52	23

Fonte: Autor, 2015.

Parâmetros Limitantes

A Demanda Química de Oxigênio foi o parâmetro mais importante para o reúso em cascata, pois foi limitante para o reúso de todas as correntes em torres de resfriamento, exceto para o reúso de água de mancal 1 nas torres de resfriamento 3 e 4, que tiveram como parâmetro limitante o ferro. A DQO é comumente utilizada para o estudo de reúso de efluentes industriais, e sua aplicação foi identificada em diversas publicações (FENG *et al.*, 2009; MOHAMMADNEJAD *et al.*, 2011, 2012; MUGHEES e AL-AHMAD, 2015; XU *et al.*, 2015).

Devido à relevância da DQO neste estudo, este foi o parâmetro escolhido para a integração mássica utilizando a programação matemática apresentada na seção a seguir.

4.6.2 Programação matemática

A programação matemática foi desenvolvida considerando seis unidades de processo, conforme descrito no Capítulo 3 (Metodologia) desta dissertação: quatro torres de resfriamento e dois sistemas de água de mancal. A água de arraste de cinzas e o efluente tratado foram utilizados como fontes de água para os processos citados acima.

Os dados utilizados para a programação matemática são apresentadas na Tabela 13.

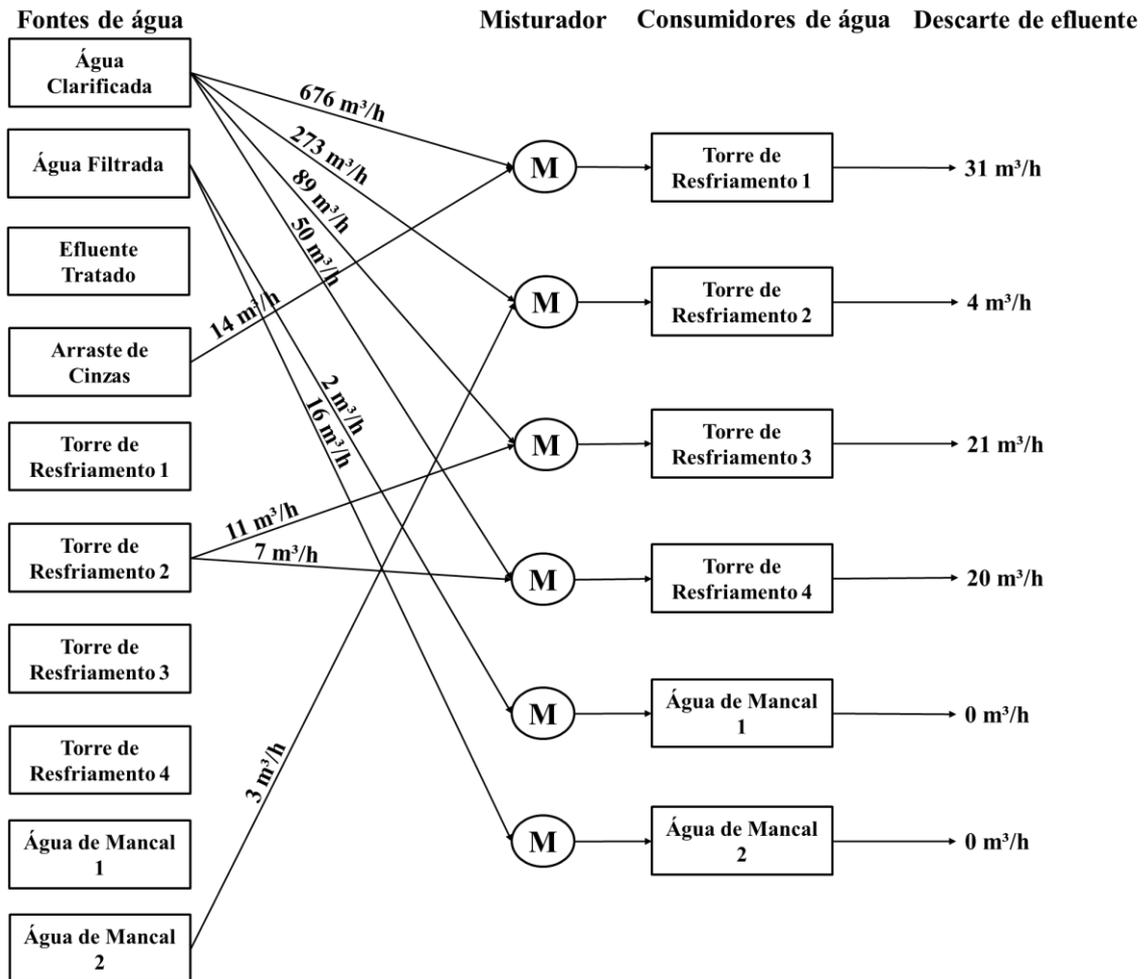
Tabela 13: Dados utilizados para a programação matemática.

Processo	Concentração máxima de entrada (mg/L)	Concentração máxima de saída (mg/L)	Carga Mássica (g/h)	Evaporação (t/h)	Respingos (t/h)
Torre de Resfriamento 1	3,7	30	-767,1	629	30
Torre de Resfriamento 2	4,7	25	34,6	225	29
Torre de Resfriamento 3	5,8	25	166,4	70	9
Torre de Resfriamento 4	6,1	25	220,9	34	3
Água de Mancal 1	14,7	20	31,8	0	0
Água de Mancal 2	3,5	20	262,5	0	0

Fonte: Autor, 2015.

As concentrações máximas de entrada utilizadas foram obtidas dos balanços de massa previamente realizados, a carga mássica de cada processo foi obtida pela Equação 9, e a evaporação e respingos foram obtidos do balanço hídrico já apresentado. A carga mássica negativa na torre de resfriamento 1 pode ser explicada pela dosagem de produtos químicos para oxidação da matéria orgânica na água de resfriamento. O aumento da concentração dos parâmetros nas torres de resfriamento é composto por duas parcelas: a evaporação de parte da água do sistema, e o seu uso nos processos de troca térmica. A carga mássica das torres de resfriamento representa a taxa de adição do parâmetro DQO na parcela referente ao seu uso no processo de troca térmica. Desta forma, o valor negativo obtido para a torre de resfriamento 1, indica um decréscimo na concentração DQO referente ao seu uso nos processos de troca térmica, que pode ser resultado de uma dosagem excessiva de produtos químicos.

A Figura 16 apresenta o resultado da integração mássica da indústria avaliada. Foi utilizada programação não linear (NLP) para a resolução do problema de otimização com dez variáveis. O tempo de resolução computacional do problema foi de oito segundos. A rede de consumo de água otimizada via programação matemática mostrou que é possível o reúso de água de arraste de cinza na torre de resfriamento 1, reúso de água de mancal 2 na torre de resfriamento 2 e reúso da purga da torre de resfriamento 2 nas torres de resfriamento 3 e 4.

Figura 16: Rede de consumo de água com integração mássica.

Fonte: Autor, 2015.

A integração mássica reduziu em 2,6% o consumo de água clarificada, 14,3% o consumo de água filtrada e 25,7% a geração de efluentes líquidos dos processos envolvidos no estudo. Um resumo da rede de consumo de água antes e após a aplicação da integração mássica é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Resumo da rede de consumo de água antes e após a integração mássica.

	Antes da integração	Após a integração	Redução
Consumo de água clarificada (m³/h)	1131	1102	2,6%
Consumo de água filtrada (m³/h)	21	18	14,3%
Geração de efluente (m³/h)	105	78	25,7%

Fonte: Autor, 2015.

Os percentuais indicados na Tabela 14 representam um volume de 254.040 m³/ano de água clarificada e 26.280 m³/ano de água filtrada economizados, além de 236.520 m³/ano de efluentes líquidos que deixariam de ser gerados. O volume de água clarificada e filtrada economizados são equivalentes ao consumo anual de uma população de 4.626 habitantes, considerando o consumo médio de água por habitante no Brasil de 166 litros por habitante por dia (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, 2014).

Os resultados alcançados mostram que existe um grande potencial para reúso de água em cascata na indústria avaliada. Trabalhos similares de integração mássica em refinarias também obtiveram reduções significativas no consumo de água: Mohammadnejad *et al.* (2012) obtiveram uma redução de 26% em uma refinaria em Tehran, Mughees e Al-Ahmad (2015) reduziram em 38% o consumo de água captada e Souza *et al.* (2009) alcançaram uma redução de 17,61%.

As concentrações resultantes de entrada e saída de cada processo são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Concentrações de entrada e saída obtidas na integração mássica.

Processo	Concentração de entrada (mg/L)	Concentração máxima de entrada (mg/L)	Concentração de saída (mg/L)	Concentração máxima de saída (mg/L)
Torre de Resfriamento 1	3,7	3,7	30	30
Torre de Resfriamento 2	4,5	4,7	25	25
Torre de Resfriamento 3	5,8	5,8	25	25
Torre de Resfriamento 4	6,1	6,1	25	25
Água de Mancal 1	13,5	14,7	20	20
Água de Mancal 2	3,5	3,5	20	20

Fonte: Autor, 2015.

Observa-se que a integração mássica das correntes atendeu às concentrações máximas exigidas para a correta operação dos processos, pois as concentrações de

entrada e saída de cada processo são iguais ou inferiores às concentrações máximas estabelecidas.

Comparando as técnicas de balanço de massa e integração mássica via programação matemática, observa-se que a técnica de integração mássica confirmou algumas oportunidades de reúso apontadas de forma heurística com os balanços de massa. Este é o caso do reúso da água de arraste de cinzas na torre de resfriamento 1, reúso da água de mancal 2 na torre de resfriamento 2 e do possível reúso da purga de algumas torres de resfriamento como água de reposição de outros sistemas de resfriamento.

A aplicação de balanços de massa mostrou a viabilidade para a redução de até 306.600 m³/ano de água clarificada, 26.280 m³/ano de água filtrada e 201.480 m³/ano de efluentes líquidos. Já a integração mássica apresentou uma redução de até 254.040 m³/ano de água clarificada, 26.280 m³/ano de água filtrada e 236.520 m³/ano de efluentes líquidos. Desta forma, os resultados quantitativos de reúso dos dois métodos mostraram volumes similares.

O método de integração mássica apresenta uma maior facilidade para a síntese da rede de consumidores de água, que é automática, ou seja, as conexões, vazões e composições das correntes são o resultado direto da resolução do problema.

4.7 Avaliação Econômica

Para a avaliação econômica foram consideradas as alternativas de reúso apontadas pela integração mássica via programação matemática. A programação matemática considera todas as possíveis aplicações de reúso em cascata na unidade avaliada, enquanto os balanços de massa apontam apenas para as alternativas identificadas de forma heurística. Desta forma, a programação matemática deve apontar para uma solução mais otimizada quando comparado aos balanços de massa. Para a priorização da implantação das sugestões de reúso desta dissertação, foi conduzida uma análise de custos de instalação e economias com o tratamento de efluentes e consumo de água, utilizando a Equação 17 apresentada no Capítulo 3 (Metodologia), Seção 3.6 (Avaliação econômica). Os resultados obtidos foram normalizados pelo projeto de maior custo. Desta forma, quanto menor o custo normalizado, mais vantajoso é o projeto do ponto de vista econômico.

Para a estimativa de custos de investimento foram avaliadas as diferenças de pressão apresentadas na Tabela 16, que demonstram que para os projetos avaliados não é necessária a instalação de sistemas de bombeamento.

Tabela 16: Avaliação da diferença de pressão para as alternativas de reúso.

Alternativa de reúso	Pressão manométrica do sistema original (kgf/cm ² g)	Pressão manométrica do sistema receptor (kgf/cm ² g)	Diferença de Pressão (kgf/cm ² g)
Água de arraste de cinzas para torre de resfriamento 1	6,1	0,0 (pressão atmosférica)	6,1
Purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 3	3,0	0,0 (pressão atmosférica)	3,0
Purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 4	3,0	0,0 (pressão atmosférica)	3,0
Água de mancal 2 para torre de resfriamento 2	2,6	0,0 (pressão atmosférica)	2,6

Fonte: Autor, 2015.

Todas as alternativas de reúso já possuem uma diferença de pressão positiva, indicando o escoamento da água de reúso do sistema original para o sistema receptor desta água.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para os custos normalizados das alternativas de reúso desta dissertação.

Tabela 17: Análise de custos para implantação das sugestões de reúso.

Alternativa de reúso	Custo normalizado do projeto
Água de arraste de cinzas para torre de resfriamento 1	0,17
Purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 3	1,00
Purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 4	0,50
Água de mancal 2 para torre de resfriamento 2	0,06

Fonte: Autor, 2015.

Observa-se que a alternativa de reúso de água de mancal 2 na torre de resfriamento 2 é a que deve ser priorizada em termos de retorno econômico, seguido do reúso de água de arraste de cinzas para torre de resfriamento 1, reúso da purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 4 e por último o reúso da purga da torre de resfriamento 2 para torre de resfriamento 3. As economias com tratamento de água e efluente dos projetos somam aproximadamente R\$ 750.000,00 por ano.

É importante destacar que o levantamento de custos desta dissertação tem o objetivo de uma simples comparação e priorização das sugestões de reúso apontadas. Para a implantação dos projetos será necessária uma avaliação detalhada dos custos envolvidos.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível realizar um estudo para o reúso de água dentro de uma indústria petroquímica a partir da construção de um balanço hídrico, da caracterização da qualidade das correntes de água utilizadas no processo e da avaliação da aplicação de reúso de água em cascata.

A implementação das sugestões de reúso desta dissertação mostraram que há a possibilidade de reduzir o consumo de água clarificada e filtrada, além de reduzir a geração de efluentes líquidos. Estas sugestões de reúso apontadas deverão ser implementadas juntamente com uma sistemática de acompanhamento das vazões e qualidade das águas de reúso, uma vez que a caracterização das correntes mostra que em alguns momentos existem ultrapassagens dos padrões de qualidade exigidos para o uso da água.

A DQO foi o parâmetro mais importante para o reúso em cascata, pois foi limitante para o reúso de todas as correntes em torres de resfriamento, exceto para o reúso de água de mancal 1 nas torres de resfriamento 3 e 4, que tiveram como parâmetro limitante o ferro.

Além das sugestões de reúso em cascata apontadas, é constatada uma oportunidade para o reúso do efluente tratado, desde que sejam aplicadas técnicas de regeneração para a redução dos parâmetros de turbidez, condutividade, dureza cálcio, cloretos e sulfatos, ferro, DQO, sólidos em suspensão e sílica. O uso da estação de tratamento de água que abastece a empresa avaliada mostrou-se uma alternativa com potencial de produzir água com qualidade para aplicação em torres de resfriamento ou como água desmineralizada. Os parâmetros mais críticos para este reúso são a DQO e os sólidos em suspensão.

Pode-se concluir que existe um grande potencial para reúso de água em cascata na indústria avaliada, podendo gerar economias com o tratamento de água e efluentes, e que o reúso pode ser feito de forma escalonada, priorizando os projetos com maior retorno econômico, considerando as economias anuais com tratamento de água e efluentes líquidos e o investimento necessário.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se uma integração mássica considerando técnicas de regeneração para melhorar a qualidade das águas de reúso e aumentar suas vazões. Além disso, uma integração mássica considerando múltiplos contaminantes, em conjunto com o parâmetro de demanda química de oxigênio, proporcionará resultados ainda mais precisos para a implantação de reúso em cascata na indústria avaliada.

Também sugere-se como uma próxima etapa o aprofundamento da avaliação da utilização da estação de tratamento de água para reúso do efluente tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira 2014**. 41. ed. São Paulo: [s.n.], 2015.

ADEWUMI, J. R.; ILEMOBADE, A. A.; VAN ZYL, J. E. Factors predicting the intention to accept treated wastewater reuse for non-potable uses amongst domestic and non-domestic respondents. **Journal of the South African Institution of Civil Engineering**, v. 56, n. 1, p. 11–19, 2014.

AERTS, Peter; TONG, Flora. Strategies for Water reuse. **Chemical Engineering**, v. 116, p. 34–39, 2009.

AHMETOVIĆ, Elvis; IBRIĆ, Nidret; KRAVANJA, Zdravko; *et al.* Water and energy integration: A comprehensive literature review of non-isothermal water network synthesis. **Computers & Chemical Engineering**, v. 82, p. 144–171, 2015.

ALKAYA, Emrah; DEMIRER, Göksel N. Reducing water and energy consumption in chemical industry by sustainable production approach: a pilot study for polyethylene terephthalate production. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 119–128, 2015.

ALNOURI, Sabla Y.; LINKE, Patrick; EL-HALWAGI, Mahmoud. Water integration in industrial zones: a spatial representation with direct recycle applications. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 8, p. 1637–1659, 2014.

ALTMAN, Susan J.; JENSEN, Richard P.; CAPPELLE, Malynda A.; *et al.* Membrane treatment of side-stream cooling tower water for reduction of water usage. **Desalination**, v. 285, p. 177–183, 2012.

AL-YASERI, Isam; MORGAN, Susan; RETZLAFF, William. Using Turbidity to Determine Total Suspended Solids in Storm-Water Runoff from Green Roofs. **Journal of Environmental Engineering**, 2013.

AQUINO, Sérgio F. de; SILVA, Silvana de Queiroz; CHERNICHARO, Carlos A. L. Practical aspects of the chemical oxygen demand (COD) test applied to the analysis of anaerobic effluents. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006.

AQUINO, Vicente de. Reúso, solução para escassez x legislação e regulamentação deficitária. **revista TAE**, 2015.

BAGAJEWICZ, Miguel. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9, p. 2093–2113, 2000.

BISHNU, Sumit Kr.; LINKE, Patrick; ALNOURI, Sabla Y.; *et al.* Multiperiod Planning of Optimal Industrial City Direct Water Reuse Networks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8844–8865, 2014.

BOIX, Marianne; MONTASTRUC, Ludovic; PIBOULEAU, Luc; *et al.* A multiobjective optimization framework for multicontaminant industrial water network design. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p. 1802–1808, 2011.

BYERS, William; LINDGREN, Glen; NOLING, Calvin; *et al.* **Industrial Water Management: A Systems Approach**. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CETESB. Reúso de Água. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/37-O-Problema-da-Escassez-de-%C3%81gua--no-mundo>. Acesso em 20 de maio de 2014.

CHIEN, Shih-Hsiang; CHOWDHURY, Indranil; HSIEH, Ming-Kai; *et al.* Control of biological growth in recirculating cooling systems using treated secondary effluent as makeup water with monochloramine. **Water Research**, v. 46, n. 19, p. 6508–6518, 2012.

CLEARY, Joseph, G.; P.E., Al Goodman; TIM, Larson; *et al.* Trends in industrial water reuse. **Pollution Engineering**, 2014.

DOMINGUEZ-CHICAS, Angelina; SCRIMSHAW, Mark D. Hazard and risk assessment for indirect potable reuse schemes: An approach for use in developing Water Safety Plans. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 6115–6123, 2010.

DURANTE, LV; TROMBETA, A.; PRADO, ERA; *et al.* Reúso de Efluentes em Torres de Resfriamento. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 11701–11708, 2015.

FENG, Xiao; HUANG, Long; ZHANG, Xun; *et al.* Water system integration of a brewery. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 2, p. 354–359, 2009.

FLYNN, Daniel J. **The Nalco Water Handbook**. 3. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill, 2009.

FRICK, Julia M.; FÉRIS, Liliana A.; TESSARO, Isabel C. Evaluation of pretreatments for a blowdown stream to feed a filtration system with discarded reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 341, p. 126–134, 2014.

GOMES, Juliana F.S.; QUEIROZ, Eduardo M.; PESSOA, Fernando L.P. Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 5, p. 474–485, 2007.

GOODMAN, AL; DA SILVA, ALEGRA P. E. Reduce Water Consumption Through Recycling. **Environmental Management**, 2014.

GUTTERRES, Mariliz; AQUIM, Patrice M.; PASSOS, Joana B.; *et al.* Water reuse in tannery beamhouse process. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 15, p. 1545–1552, 2010.

GUTTERRES, Mariliz; DE AQUIM, Patrice Monteiro. Wastewater reuse focused on industrial applications. *In: Wastewater Reuse and Management*. [s.l.]: Springer, 2013, p. 127–164. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-4942-9_5>. Acesso em: 29 ago. 2015.

HESPANHOL, Ivanildo; GONÇALVES, Orestes Marracini; SAUTCHÚK, Carla Araújo; *et al.* **Conservação e reúso de água: manual de orientações para o setor industrial**. São Paulo: [s.n.], 2004.

JIANG, R.J.; CHENG, Y.F. Mechanism of electrochemical corrosion of steel under water drop. **Electrochemistry Communications**, v. 35, p. 8–11, 2013.

KIM, Jin-Kuk. System analysis of total water systems for water minimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 304–317, 2012.

KIM, Jin-Kuk; SMITH, Robin. Cooling System Design for Water and Wastewater Minimization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 2, p. 608–613, 2004.

KLEMEŠ, Jiří Jaromír. Industrial water recycle/reuse. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 238–245, 2012.

KLEMEŠ, Jiří Jaromír; KRAVANJA, Zdravko. Forty years of Heat Integration: Pinch Analysis (PA) and Mathematical Programming (MP). **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 461–474, 2013.

KLEMEŠ, Jiří Jaromír; VARBANOV, Petar Sabev; KRAVANJA, Zdravko. Recent developments in Process Integration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 10, p. 2037–2053, 2013.

KOWATA, Emília Akemi; RIBEIRO, José Tarcísio; TELLES, DD. Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorção/neutralização de cargas. **2º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnologia e IX Expo-Edif, São Paulo**, 2000. Disponível em: <<http://bt.fatecsp.br/system/articles/115/original/trabalho5.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

KRAEMER, Cecília F. **Construção e pré-operação de uma planta piloto de osmose inversa e nanofiltração na indústria**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LEE, Jui-Yuan; CHEN, Cheng-Liang; LIN, Chun-Yen; *et al.* A two-stage approach for the synthesis of inter-plant water networks involving continuous and batch units. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 941–953, 2014.

LIAW, Chao-Hsien; CHEN, Liang-Ching. Rational Industrial Water Reuse Ratios. 2004. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1752-1688.2004.tb01060.x/abstract>>. Acesso em: 9 jul. 2015.

LIMPT, B. van; WAL, A. van der. Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization. **Desalination**, v. 342, p. 148–155, 2014.

LÖWENBERG, Jonas; BAUM, Jörn Ansgar; ZIMMERMANN, Yannick-Serge; *et al.* Comparison of pre-treatment technologies towards improving reverse osmosis desalination of cooling tower blow down. **Desalination**, v. 357, p. 140–149, 2015.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H.J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 67–71, 2010.

MANCUSO, Pedro Caetano Sanches; SANTOS, Hilton Felício dos. **Reúso de Água**. Barueri, SP: Univerisdade de São Paulo, 2003.

MATSUMURA, E.M.; MIERZWA, J.C. Water conservation and reuse in poultry processing plant—A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 6, p. 835–842, 2008.

MCNEILL, Laurie S.; EDWARDS, Marc. Iron Pipe Corrosion in Distribution Systems. **Journal (American Water Works Association)**, v. 93, n. 7, p. 88–100, 2001.

MEIO FILTRANTE. Água de Resfriamento: porque mantê-la limpa? **Revista Meio Filtrante**, n. 6, 2003. Disponível em: www.revistameiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=6&link=ultima&fase=C. Acesso em 19 de julho de 2015.

MELO, Wendel Alexandre Xavier. **Algoritmos para a Programação Não Linear Inteira Mista**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. **Água na Indústria - uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MOHAMMADNEJAD, S.; BIDHENDI, G.R. Nabi; MEHRDADI, N. Water pinch analysis in oil refinery using regeneration reuse and recycling consideration. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 255–265, 2011.

MOHAMMADNEJAD, Shahin; ATAEI, Abtin; BIDHENDI, Gholam Reza Nabi; *et al.* Water pinch analysis for water and wastewater minimization in Tehran oil refinery considering three contaminants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 5, p. 2709–2728, 2012.

MORUZZI, Rodrigo Braga; REALI, Marco Antonio Penalva. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial—uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. Páginas–29, 2012.

MUGHEES, Wasif; AL-AHMAD, Malik. Application of water pinch technology in minimization of water consumption at a refinery. **Computers & Chemical Engineering**, v. 73, p. 34–42, 2015.

NAWROCKI, Jacek; RACZYK-STANISŁAWIAK, Urszula; ŚWIETLIK, Joanna; *et al.* Corrosion in a distribution system: Steady water and its composition. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1863–1872, 2010.

NOGUEIRA, Daniel Mendes. **Balço hídrico na refinaria de Paulínea e alternativas para reuso de água: construção de uma ferramenta auxiliar para o gerenciamento dos recursos hídricos**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

QUAGLIA, Alberto; PENNATI, Alessandra; BOGATAJ, Milos; *et al.* Industrial Process Water Treatment and Reuse: A Framework for Synthesis and Design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5160–5171, 2014.

RICHTER, Carlos A.; NETTO, José M. de Azevedo. **Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada**. São Paulo: Blucher, 1991.

RUBIO-CASTRO, Eusiel; PONCE-ORTEGA, José María; SERNA-GONZÁLEZ, Medardo; *et al.* Global optimization in property-based interplant water integration. **AIChE Journal**, v. 59, n. 3, p. 813–833, 2013.

RUSHING, Jason C.; MCNEILL, Laurie S.; EDWARDS, Marc. Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron. **Water research**, v. 37, n. 5, p. 1080–1090, 2003.

SANTOS, Vera Lúcia; VEIGA, Andréa Azevedo; MENDONÇA, Rafael Silva; *et al.* Reuse of refinery's tertiary-treated wastewater in cooling towers: microbiological monitoring. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2945–2955, 2015.

SHENOY, Akshay U.; SHENOY, Uday V. Continuous targeting and network design for zero wastewater discharge in water system integration. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 627–641, 2015.

SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; *et al.* Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 9, p. 927–935, 2002.

SILVA TELLES, P.C. **Tubulações Industriais - Materiais, Projeto, Montagem**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto - 2013**. Brasília: [s.n.], 2014.

SOUZA, A.A.U; FORGIARINI, E.; BRANDÃO, H.L.; *et al.* Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 3, p. 149–154, 2009.

SOUZA, Guelli Ulson; XAVIER, Marcelo Fonseca; DA SILVA, Adriano; *et al.* Water Reuse and Wastewater Minimization in Chemical Industries Using Differentiated Regeneration of Contaminants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7428–7436, 2011.

TCHOBANOGLIOUS, G; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. Londres: McGraw-Hill, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, George. **Framework for direct potable reuse**. Alexandria, VA: WaterReuse Research Foundation, 2015.

TOM, Schultz. *Water_management_in_the_petroleum Industry*. **Pollution Engineering**, 2005.

VALE, Edson Cordeiro do. **Minimização do Uso de Água e Efluentes com Considerações Econômicas e Operacionais via Programação Matemática**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

WALKER, Michael E.; LV, Zhen; MASANET, Eric. Industrial Steam Systems and the Energy-Water Nexus. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 22, p. 13060–13067, 2013.

WANG, Wendong; ZHANG, Yinting; ESPARRA-ALVARADO, Mariem; *et al.* Effects of pH and temperature on forward osmosis membrane flux using rainwater as the makeup for cooling water dilution. **Desalination**, v. 351, p. 70–76, 2014.

WANG, Yufei; CHU, Khim Hoong; WANG, Zhuofeng. Two-Step Methodology for Retrofit Design of Cooling Water Networks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 1, p. 274–286, 2014.

XU, Xinyi; LV, Zhuming; SONG, Yun; *et al.* Water system integration and optimization in a yeast enterprise. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 101, p. 96–104, 2015.

ZHOU, Rui-Jie; LI, Li-Juan; DONG, Hong-Guang; *et al.* Synthesis of Interplant Water-Allocation and Heat-Exchange Networks. Part 1: Fixed Flow Rate Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 11, p. 4299–4312, 2012.

ZUCCARI, Maria Lucia; GRANER, Celso Augusto Fessel; LEOPOLDO, Paulo Rodolfo. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em Águas e Efluentes por Método Colorimétrico Alternativo. **Energia na Agricultura**, v. 20, 2005.

NBR 13969 - Tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Setembro de, 1997a.

Política Nacional de Recursos Hídricos, lei 9.433. 9.433 jan 8, 1997b.

Resolução CNRH nº 54. nov 28, 2005a.

Resolução CONAMA nº 357. mar 17, 2005b.

Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde. dezembro, 2011.

APÊNDICE A

PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA PARA INTEGRAÇÃO MÁSSICA

- ENTRADAS DO SOFTWARE GAMS -

Entradas do software GAMS para a integração mássica

Otimização da demanda de água de uma petroquímica . Sem regeneração.

Poluente : DQO

\$offtext

\$inlinecom { }

Set I processes /TORRE1

TORRE2

TORRE3

TORRE4

MANCAL1

MANCAL2/;

Scalar NoU Number of units /6/;

Alias (I,lin,lout);

PARAMETERS

N(I) 'process losses [g/h]'

/TORRE1 629000000

TORRE2 225000000

TORRE3 70000000

TORRE4 34000000

MANCAL1 0

MANCAL2 0/

R(I) 'splash [g/h]'

/TORRE1 30000000

TORRE2 29000000

TORRE3 9000000

TORRE4 3000000

MANCAL1 0

MANCAL2 0/

M(I) 'mass load of processes [g/h]'

/TORRE1 -717.1

TORRE2 34.6

TORRE3 166.4

TORRE4 220.9

MANCAL1 31.8

MANCAL2 262.5/

C_up_in(I) 'limiting inlet concentrations (x_source) [ppmw]'

/ TORRE1 3.7

TORRE2 4.7

TORRE3 5.8

TORRE4 6.1

MANCAL1 14.7
 MANCAL2 3.5/
 C_up_out(I) 'limiting outlet (x_target) concentrations [ppmw]'
 /TORRE1 30
 TORRE2 25
 TORRE3 25
 TORRE4 25
 MANCAL1 20
 MANCAL2 20/;

VARIABLES MinF 'total freshwater/wastewater flowrate in te per hr';

POSITIVE VARIABLES

F(I) freshwater flowrate to process i in te per hr
 A(I) ashwater flowrate to process i in te per hr
 E(I) treated wastewater flowrate to process i in te per hr
 L(I,I) flowrate to process i from process j in te per hr
 Qin(I) flowrate into process i in te per hr
 Qout(I) flowrate of stream leavin process i in te per hr
 W(I) discharge flowrate from process i in te per hr
 CIN(I) inlet concentration of process i in ppmw
 COUT(I) outlet concentration from process i in ppmw;

* Initial values for the solver.

Cin.L(I) = C_up_in(I) ;
 COUT.L(I) = C_up_out(I) ;

EQUATIONS

SUPPLY objective function
 MBG global mass balance
 MBM(lin) mass balance MIXER around process i
 MBS(lout) mass balance SPLITTER around process i
 MBU(I) mass balances around water consumers
 CBM(lin) compound balance MIXER around process i
 CBU(I) compound balance UNIT around process i
 CINLET(I) constraint associated with the inlet to process i
 COUTLET(I) constraint associated with the outlet from process i;

***** Objective Section *****

* freshwater
 SUPPLY.. MinF =E= SUM(I, F(I)) ;

***** Total Mass Balance Section *****

* Global mass balance
 MBG.. SUM(I, F(I))+SUM(I, A(I))+SUM(I, E(I))=E= SUM(I, W(I)) - (SUM(I, M(I)))/1e6 +
 (SUM(I, N(I)))/1e6 + (SUM(I, R(I)))/1e6;

* Mass balances around all process mixer
 MBM(lin).. F(lin) + SUM(I\$(ord(I) ne ord(lin)), L(lin,I))+E(lin)+A(lin) =E= Qin(lin);

* Mass balances around all process splitter
MBS(lout).. $W(lout) + \text{SUM}(l(\$(\text{ord}(l) \text{ ne } \text{ord}(lout))), L(l,lout)) = E = Qout(lout);$

* Mass balances around water consumers
MBU(l).. $Qout(l) = E = M(l)/1e6 + Qin(l) - N(l)/1e6 - R(l)/1e6;$

***** Compound Mass Balance Section *****

* Compound balances around mixer

CBM(lin)..

$\text{SUM}(lout\$(\text{ord}(lout) \text{ ne } \text{ord}(lin)), COUT(lout)*L(lin,lout)) + F(lin)*3.5 + A(lin)*13.2 + E(lin)*83.5 = E = CIN(lin)*Qin(lin);$

* Compound balances around process unit

CBU(l).. $COUT(l)*Qout(l) + COUT(l)*R(l)/1e6 = E = M(l) + CIN(l)*Qin(l);$

***** Concentration Constraints Section *****

CINLET(l).. $C_{up_in}(l) - CIN(l) = G = 0 ;$

COUTLET(l).. $C_{up_out}(l) - COUT(l) = G = 0 ;$

Equation Extra1,Extra2;

Extra1.. $\text{SUM}(l,A(l)) = L = 100;$

Extra2.. $\text{SUM}(l,E(l)) = L = 706;$

*****Opening Kickoff*****

F.l('TORRE1') =717;

F.l('TORRE2') =277;

F.l('TORRE3') =92;

F.l('TORRE4') =45;

F.l('MANCAL1') =6;

F.l('MANCAL2') =15;

Qin.l('TORRE1') =717;

Qin.l('TORRE2') =277;

Qin.l('TORRE3') =92;

Qin.l('TORRE4') =45;

Qin.l('MANCAL1') =6;

Qin.l('MANCAL2') =15;

Qout.l('TORRE1') =58;

Qout.l('TORRE2') =23;

Qout.l('TORRE3') =13;

Qout.l('TORRE4') =8;

Qout.l('MANCAL1') =6;

Qout.l('MANCAL2') =15;

W.l('TORRE1') =58;

W.l('TORRE2') =23;

W.l('TORRE3') =13;

W.l('TORRE4') =8;

W.l('MANCAL1') =6;
W.l('MANCAL2') =15;
A.l(l)=0;
E.l(l)=0;

*****Maximum flow*****

F.up('TORRE1') =1000;
A.up (l) = 100;
E.up(l) = 706;

*****Flow Constraints Section*****

A.fx(l)\$(ord(l) ne 1)=0;
L.fx(l,'MANCAL1')=0;
L.fx(l,'MANCAL2')\$(ord(l) ne 2)=0;

MODEL SUPER /ALL/ ;
OPTION NLP = MINOS;
SOLVE SUPER USING NLP MINIMIZING MinF ;

DISPLAY F.L, W.L, L.L, Qin.L, Qout.L, CIN.L, COUT.L, MinF.L, A.L, E.L;