



Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos

(<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.545>)

Reinaldo Coelho Mirre¹; Lídia Yokoyama²; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa³

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos; e-mail: reinaldomirre@hotmail.com;

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Processos Inorgânicos; e-mail: lidia@eq.ufrj.br;

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química; e-mail: pessoa@eq.ufrj.br

RESUMO

As práticas de reúso de efluentes industriais demandam uma adequada compreensão das características dos processos produtivos quando se deseja minimizar o consumo de água captada e a geração de efluentes. O objetivo deste estudo foi aplicar o método Diagrama de Fontes de Água (DFA), usado na definição de metas de mínimo consumo de água nos processos de uma refinaria de petróleo, pela geração de cenários de reúso e reciclo de correntes nas operações, incluindo processos regenerativos. Foram avaliadas a importância e a influência da estação de tratamento de efluentes na recuperação da qualidade de correntes intermediárias de processo, por meio de configurações de tratamento centralizado e distribuído. Apresentou-se um estudo de caso com três contaminantes nas correntes para ilustrar a aplicação do método, mostrando a redução de vazão e de custos totais dos cenários, em relação à configuração inicial. Os cenários mostraram-se bastante promissores, com reduções superiores a 4 %, em termos de vazão, e a 20 %, em termos de custos totais. Assim, revela-se que a técnica empregada pode ser útil quando a minimização do consumo de água na indústria é uma das metas para o alcance da ecoeficiência dos processos.

Palavras-chave: estação de tratamento de efluentes; regeneração e reúso; tratamento distribuído de efluentes; síntese de redes de transferência de massa; refinaria de petróleo.

Industrial wastewater reuse in petroleum refinery using the WSD for regeneration systems

ABSTRACT

Wastewater reuse practices in the industry require an adequate understanding of the characteristics of the manufacture processes, to minimize the water consumption and the generation of effluent. The objective of this work was to apply the WSD method, used to defining the target of minimum process water consumption in a case study of oil refinery, by means of the reuse and recycling operations, including regeneration processes. The importance and influence of the wastewater treatment plant in the regeneration quality, including intermediate process streams, for the reuse and the recycling operations, were evaluated. Furthermore, centralized and distributed treatment flowsheet configurations were tested. Thus, this work presented the solution of a case study with three contaminants in water streams processes, different interconnections approaches, used to illustrate the application of

this procedure showing the reduction of water flow rate and total costs compared to the original flowsheet. The scenarios revealed to be greatly promising, and flowsheet configurations were reached with higher than 4 % and 20 % of reduction in the water flow rate consumption and the total costs, respectively. Regarding the ecoefficiency processes, the results demonstrate that the applied technique is successful when the minimum water consumption is the main goal in the industry.

Keywords: wastewater treatment plant; regeneration and reuse; distributed wastewater treatment; mass exchange networks synthesis; oil refinery.

1. INTRODUÇÃO

A gestão dos recursos hídricos tem sido fortemente influenciada pelo problema de uma real escassez de água doce no mundo. No meio industrial, o aumento dos custos com o tratamento de efluentes reflete essa tendência, suscitando um novo paradigma quanto à racionalização do seu uso, à adequação de tratamento e à aplicabilidade crescente de técnicas de reúso. É nesse sentido que se torna importante promover a criação e a implantação de estratégias que viabilizem a racionalização do uso da água, contrapondo a equivocada tendência de se tratar esse recurso natural como abundante e, desse modo, disponível infinitamente.

Diversas metodologias têm sido desenvolvidas para sintetizar redes de transferência de massa voltadas para o reúso de águas e efluentes. O Diagrama de Fontes de Água (Gomes et al., 2007) constitui uma importante ferramenta para se alcançar a minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos em processos químicos industriais. Trata-se de um procedimento algorítmico baseado na Análise *Pinch* e em regras heurísticas, e que permite sintetizar redes de transferência de massa em situações de múltiplas fontes de água, perdas no processo, restrição de vazão, regeneração com reúso e regeneração com reciclo. Em função da minimização de trabalho computacional, constitui uma valiosa alternativa (e mesmo um suporte inicial) ao uso de métodos de programação matemática, com importante papel na otimização do processo hídrico.

A otimização de processos hídricos envolve a remoção de contaminantes de um conjunto de correntes com concentrações maiores para um conjunto de correntes com concentrações menores, usando o conceito de força motriz. Verifica-se que o menor custo total anual é alcançado quando o reúso é estabelecido ou este é combinado com estruturas de reciclo. Muitos estudos foram desenvolvidos posteriormente para a minimização do consumo de água (conservação) (Chen e Hung, 2005; Seingheng et al., 2007; Ulson de Souza et al., 2009).

O método DFA foi apresentado como uma evolução dos trabalhos de Wang e Smith (1994a, 1994b, 1995) e Castro et al. (1999), aplicando-o a soluções de problemas com um contaminante e múltiplos contaminantes, nas condições de máximo reúso, restrição de vazão, múltiplas fontes, perda de água no processo e regeneração para reúso ou reciclo. Constatou-se que os menores custos totais foram obtidos nas condições de máximo reúso e quando combinadas ao reciclo. A metodologia já foi aplicada com sucesso a casos reais de refinarias de petróleo brasileiras (Mirre et al., 2006; Higa et al., 2008), assim como a distintos setores industriais (Marques et al., 2008; Delgado et al., 2009; Ulson de Souza et al., 2010). Immich et al. (2007) desenvolveram uma abordagem para aplicação do método a processos em batelada. Adicionalmente, Mirre et al. (2009) apresentaram o DFA como uma valiosa ferramenta integrada às metodologias de Produção mais Limpa.

Ulson de Souza et al. (2009) também aplicaram o DFA a processos de refino de petróleo, com o objetivo de reduzir o consumo de água tratada, a geração de efluentes e os custos

envolvidos no tratamento de efluentes, pelo reúso de correntes de efluentes aquosos dentro do processo.

Kumaraprasad e Muthukumar (2009) combinaram o método DFA a um modelo de redes ou sistemas de distribuição de efluentes (EDN) para gerar uma nova proposta, denominada WAMEN (*Water Allocation and Mass Exchange Network*), e que reúne as principais características de ambas as técnicas, para impulsionar os resultados, com o objetivo de minimizar o consumo de água “limpa” (melhor qualidade). A proposta combinada permitiu uma redução do consumo de água “limpa” superior a 70%, em relação ao alcançado na literatura, demonstrando a utilidade do DFA para aperfeiçoar resultados obtidos com outros modelos, como neste caso. Karthick et al. (2010) também abordaram o procedimento algorítmico WAMEN para a síntese de redes de distribuição de efluentes, bem como a síntese de rede de águas, visando reduzir o consumo de água “limpa” nos processos.

Húngaro (2005) desenvolveu um procedimento para seleção da sequência de tratamento para um conjunto de correntes de efluentes. A seleção dos tratamentos foi realizada em função da maior eficiência de remoção ou pela diversidade de contaminantes removidos. O procedimento foi aplicado a quatro exemplos da literatura e a um efluente real de um laboratório de pesquisa. Não foram obtidas alternativas selecionadas pela estimativa do custo de tratamento em função da vazão do efluente. O algoritmo gerou a menor vazão para o tratamento distribuído, relativamente à configuração centralizada. Também, nessa linha, é importante destacar as contribuições de Delgado (2003, 2008) na síntese de tratamento de efluentes utilizando o DFA.

O objetivo deste estudo foi aplicar o método DFA para geração de cenários de reúso e reciclo de correntes nas operações, incluindo processos regenerativos. Foram testadas configurações de tratamento centralizado e distribuído, com o objetivo de minimizar os custos e a geração de efluentes. Com isso, pretende-se mostrar não somente a importância da estação de tratamento de efluentes no mecanismo da rede de reúso de águas e efluentes industriais, como também a necessidade de se praticar o tratamento descentralizado, com vista à redução do custo em função do uso racional da água.

2. METODOLOGIA

2.1. O Método DFA para a Conservação e o Uso Racional da Água na Indústria

A resolução do DFA segue um conjunto de regras heurísticas cujo objetivo é atender a transferência de massa nos intervalos de concentração, utilizando-se a menor vazão da fonte de água externa de melhor qualidade; desse modo, reduz-se a vazão de consumo desta e também do efluente gerado. Para garantir o mínimo consumo de água, devem ser seguidas três regras na seleção da fonte: (i) usar fonte de água externa apenas quando fontes de água interna não estão disponíveis; (ii) transferir a máxima quantidade de contaminante possível dentro do intervalo de concentração; e (iii) para operações que estão presentes em mais de um intervalo, a mudança do intervalo deve manter a corrente através da operação até o final; essa heurística evita dividir operações.

A quantidade de massa de contaminante transferida em cada operação k e em cada intervalo i (Δm_{ki}) é calculada pela Equação 1.

$$\Delta m_{ki} = f_k (C_{fi} - C_{ii}) \quad [1]$$

em que C_{fi} é a concentração final do intervalo i , C_{ii} é a concentração inicial do intervalo i , f_k (t/h) é a vazão mássica referente à operação k , $k = 1, \dots, N_{op}$. Os intervalos de concentração são identificados pelo índice i , em que $i = 1, \dots, N_{int}$; e N_{int} é o número de intervalos de

concentração. As concentrações são dadas em ppm, de modo que a quantidade de massa transferida (Δm) é dada em g/h.

As vazões requeridas pelas fontes de água p para a operação k, no intervalo de concentração i, podem ser determinadas pelas Equações 2 e 3, para fontes externas e internas, respectivamente.

$$f_{pki}^e = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=1}^{N_{fia,i}} (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^e} \quad [2]$$

$$f_{pki}^i = \frac{\Delta m_{ki} - \sum_{j=p-1}^p (f_{jki}^i [C_{fi} - C_{ij}])}{C_{fi} - C_p^i} \quad [3]$$

em que C_{ij} é a concentração na qual a fonte interna j é usada no intervalo i, C_p^e a concentração da fonte externa p, C_{fi} a concentração final do intervalo i, e $N_{fia,i}$ é o número de fontes internas i disponíveis no intervalo i.

Primeiramente, a fonte interna deve ser usada no intervalo, e os respectivos valores de f_{jki}^i são calculados antes de f_{pki}^e . O somatório nas Equações 2 e 3 representa a quantidade de contaminante removido pelas fontes internas, na operação k no intervalo i, o qual tem preferência sobre as fontes externas. A vazão mínima da fonte externa a 0 ppm pode ser calculada pela Equação 4.

$$f_p^e = \sum_{k=1}^{N_{op}} \sum_{i=1}^{N_i} f_{pki}^e \quad [4]$$

Em efluentes que apresentem mais de um contaminante, considera-se que sua transferência ocorra simultaneamente, e que os contaminantes transferidos seguem uma linearidade na relação de transferência de massa, como uma simplificação do processo. Isso significa que todos os contaminantes são transferidos na mesma proporção, como representado pela Equação 5.

$$\frac{\Delta C_{jk}}{\Delta C_{ik}} = cte \quad [5]$$

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

Assim, deve ser considerada a possibilidade de violação da concentração de entrada dos demais contaminantes. Para garantir o máximo reúso de água no processo, um deles deve ter sua concentração estabelecida como limite do processo. Esse contaminante é então chamado de referência e todos os cálculos são realizados com base neste, com os demais contaminantes apresentando a mesma vazão para atender às restrições do processo.

Definidos os limites de concentração de um contaminante, podem-se determinar os limites de concentrações dos outros contaminantes na mesma operação.

2.2. Software para Aplicação do Método DFA

Em um problema com diversas operações e contaminantes, a aplicação manual do método torna-se mais complexa; nesse caso, foi desenvolvido o programa computacional MINEA (Santos, 2007), em plataforma Microsoft Excel®, voltado para a síntese de redes de

transferência de massa baseado no DFA. No entanto, o programa apenas resolve o DFA, sem gerar o balanço de contaminantes diretamente no fluxograma.

A Figura 1 apresenta a interface principal do *software* e, a Figura 2, o DFA gerado a partir das informações de vazão e concentração das operações. Após inserir os dados necessários, clica-se sobre o ícone “Calcular”, para que seja atualizada a carga mássica do contaminante na operação (Δm); em seguida, clica-se sobre o ícone “Gerar Linha Base de Concentrações”, para que o programa ordene as concentrações por intervalo no diagrama ilustrado na região inferior da tabela de dados. Clica-se novamente sobre o ícone “Calcular”, e então o DFA é gerado, com a indicação das respectivas vazões e concentrações definidas para cada operação, no caso de máximo reúso. O ícone “Gerar Saída” é utilizado para que o diagrama seja transferido para um novo arquivo.

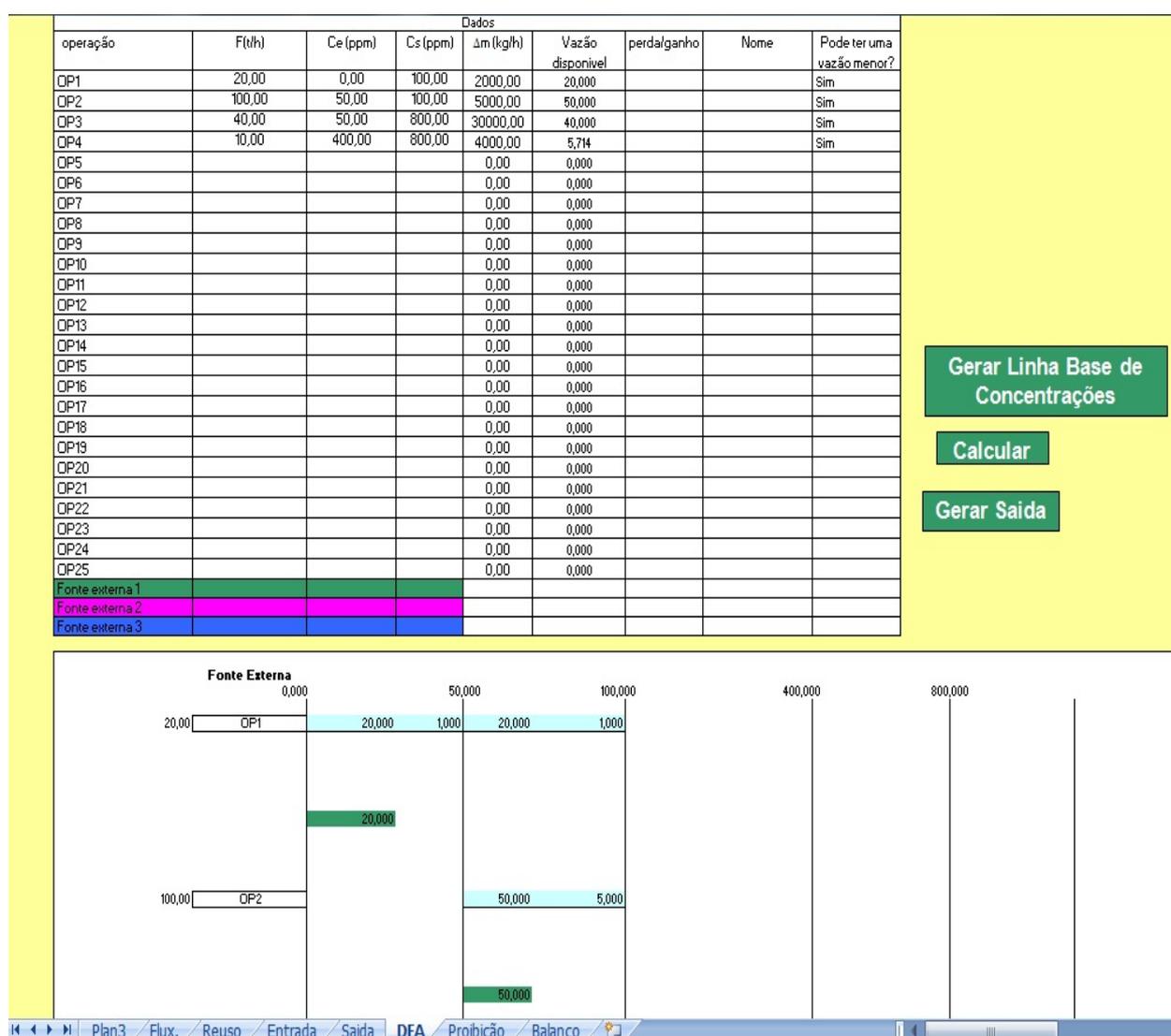


Figura 1. Ilustração da interface principal do programa MINEA.

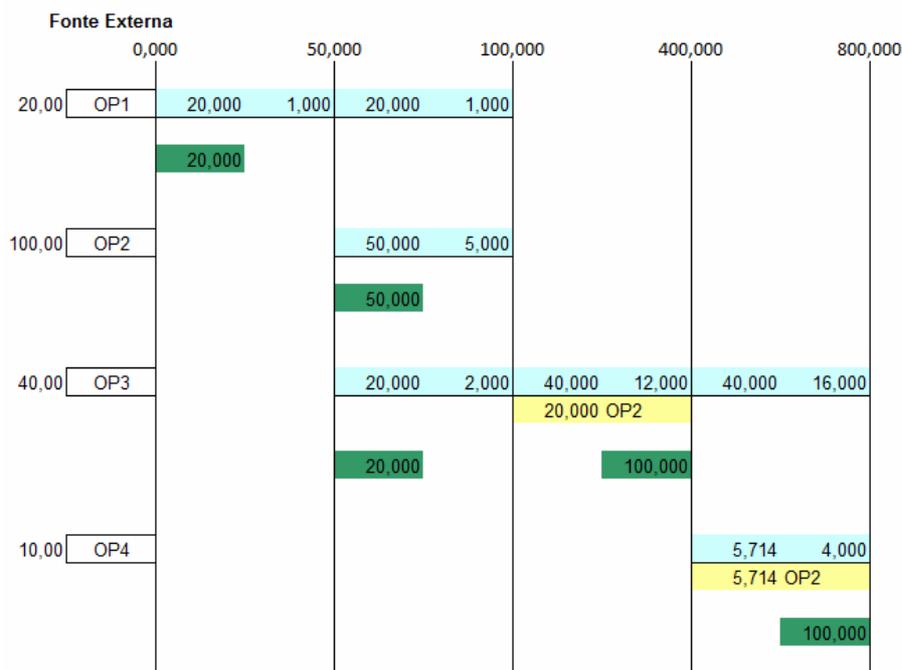


Figura 2. Exemplo da geração do diagrama com o uso do MINEA.

A Figura 3 sintetiza a identificação dos dados obtidos com o uso do programa.

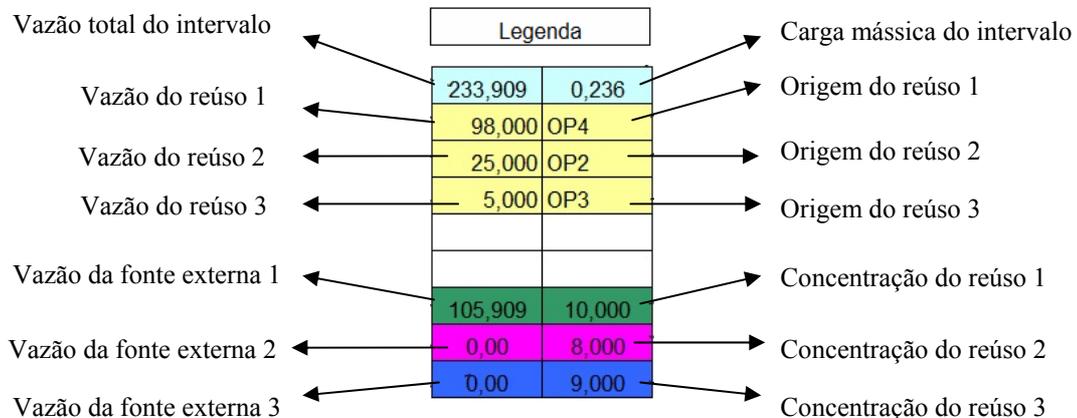


Figura 3. Legenda do DFA no programa MINEA.

O procedimento algorítmico-heurístico DFA é apresentado passo a passo em Gomes et al. (2007), onde cada restrição (vazão fixa, múltiplas fontes e perda de vazão) é discutida separadamente.

2.3. Sistemas Regenerativos para o Reúso de Correntes Hídricas

A Figura 4 ilustra um possível esquema para o tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo, reunindo as etapas de tratamento físico, químico e biológico. O afluente de uma estação de tratamento de efluentes atravessa os sistemas de gradeamento e desarenação e segue para um separador de águas oleosas. Em seguida, o efluente, livre da maior parcela de óleo, é enviado a um floculador e, posteriormente, a um flotador. O óleo livre removido no

flotador é reenviado ao processo, enquanto que o efluente (óleo dissolvido) segue então para a etapa de degradação microbiológica, onde a qualidade obtida possivelmente já permite o seu despejo (ou retorno) ao corpo hídrico receptor. As borras oleosas removidas no separador água-óleo (SAO), assim como os resíduos do flotador, são enviados a um espessador para o adensamento do lodo a ser disposto para *landfarming* (fazendas de lodo). Uma parcela do óleo, proveniente do espessador, é redirecionada para o separador água-óleo, visando a sua máxima recuperação.

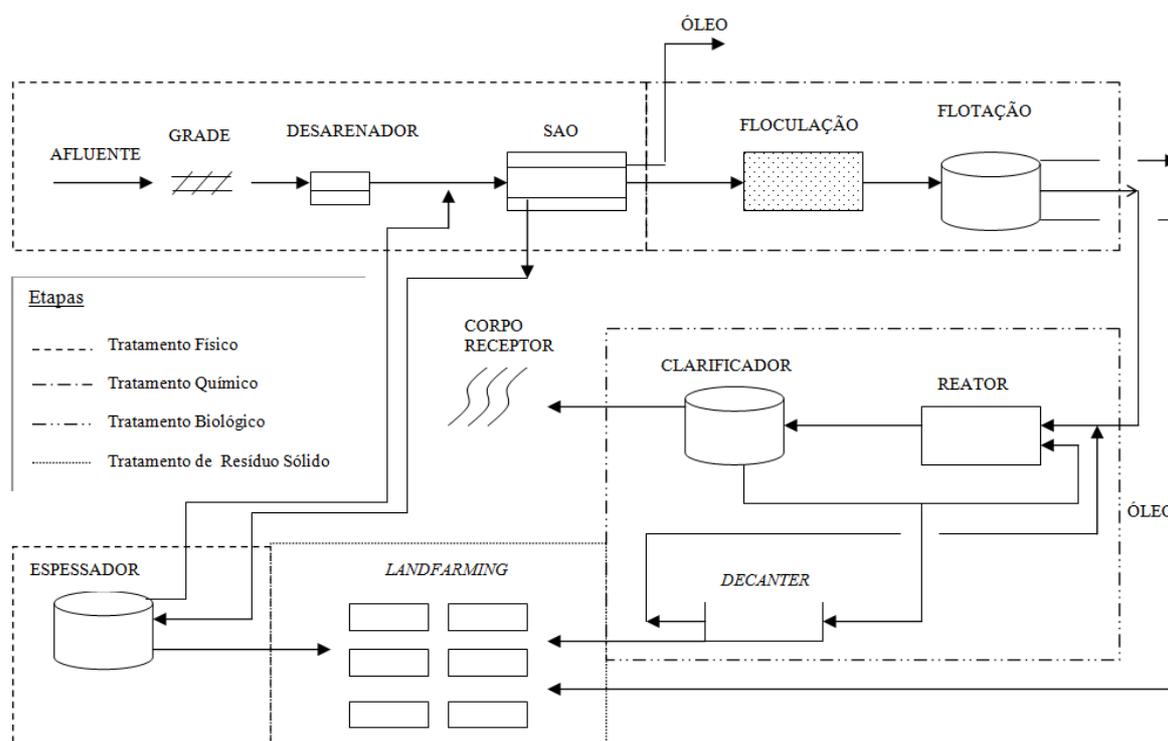


Figura 4. Esquema ilustrativo dos processos constituintes de uma estação de tratamento de despejos industriais.

Dependendo da qualidade e do uso a que for destinado, o efluente final, ao invés de ser descartado para o corpo receptor, pode ser uma excelente alternativa de reutilização para os processos, reduzindo, com isso, a vazão e o custo com a captação e o descarte.

As configurações de reutilização de correntes de efluentes aquosos estabelecidas pelo procedimento algorítmico DFA, empregado neste estudo, podem levar a condições nas quais são violadas (ultrapassadas) as concentrações máximas de entrada e, por consequência, as de saída permitidas pelas operações. Esses limites normalmente referem-se a valores máximos de solubilidade do componente, a fatores corrosivos ou incrustantes, dentre outros que podem afetar o desempenho de cada operação. Uma das possíveis soluções para esse problema seria aumentar o consumo de água de melhor qualidade com influência direta nessas operações. Outra medida, proposta neste trabalho, seria estabelecer a própria Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) como regeneradora das correntes que são levadas para as respectivas operações. Assim, o custo da regeneração estaria restrito à vazão a ser regenerada, condicionado à capacidade das unidades, sem que inicialmente se invista em novos equipamentos para a remoção parcial e intermediária (*in-plant*) dos contaminantes de interesse.

Em caso de mais de uma operação ter os seus limites ultrapassados, sugere-se inicialmente combinar todas as cargas das correntes e adicionar ao processo da ETDI responsável pela remoção do contaminante de interesse. Para atender à capacidade máxima de operação da ETDI, recomenda-se proceder a um *by-pass* para desviar a corrente excedente para o final do tratamento. Após recuperar o efluente, deve-se verificar se as concentrações resultantes atendem às entradas das operações receptoras; caso ainda ultrapasse, deve-se retornar com o efluente para a unidade que o remove, até que todas as concentrações estejam dentro de seus respectivos limites.

As correntes afluentes das referidas operações devem ser combinadas, com a vazão (F) resultante sendo um somatório das contribuições individuais das demais, conforme a Equação 6, para N operações.

$$F = \sum_j F_j \quad [6]$$

A concentração da corrente resultante, enviada às unidades regeneradoras, é obtida de acordo com a Equação 7.

$$C = \sum_j \frac{(F_j \cdot C_j)}{F} \quad [7]$$

em que j representa a operação cujo limite de concentração para qualquer contaminante tenha sido violado.

A Figura 5 ilustra uma possível estratégia de recuperação das correntes, em que as entradas (em vermelho) de N operações que têm seus limites violados são misturadas e direcionadas para os devidos tratamentos nas unidades da ETDI, após a qual retornam para as operações originais, nos seus limites de concentração de contaminantes. O excedente da capacidade das unidades é então adicionado à parte da corrente resultante para destiná-los ao corpo receptor, sem também violar os limites de descarte permitidos.

2.4. Tratamento Distribuído de Efluentes

A rede de tratamento distribuído de efluentes é alcançada a partir do algoritmo proposto por Húngaro (2005), para o caso de sistemas multicomponentes e considerando tratamentos que não restringem a concentração de entrada para o contaminante. O algoritmo conduz à seleção de tratamentos a serem alocados de forma distribuída em processos com n correntes de efluentes, k tratamentos disponíveis e j contaminantes, resultando na obtenção de um fluxograma para o tratamento final desses efluentes.

O algoritmo está estruturado conforme os passos a seguir, os quais se encontram detalhadamente descritos no estudo de Húngaro (2005), com pequenas adaptações decorrentes da resolução deste caso.

(1) Caracterizar as correntes (n) de efluentes, com as respectivas vazões (F_n , em t/h) e concentrações de cada contaminante j (C_{cn}^j , em ppm). Dispor as informações relativas aos possíveis tratamentos quanto às eficiências de remoção do tratamento k em relação ao contaminante (R_k^j).

(2) Quantificar os níveis de concentração tolerados pela legislação vigente, para o descarte de contaminantes (C_{max}^j).

(3) A partir das informações coletadas nos passos anteriores, obter as cargas mássicas (Δm_k^j , em g/h) a serem assimiladas, para cada corrente e seus respectivos contaminantes, seguindo a Equação 8.

$$\Delta m_n^j = F_n (C_{cn}^j - C_{max}^j) \quad [8]$$

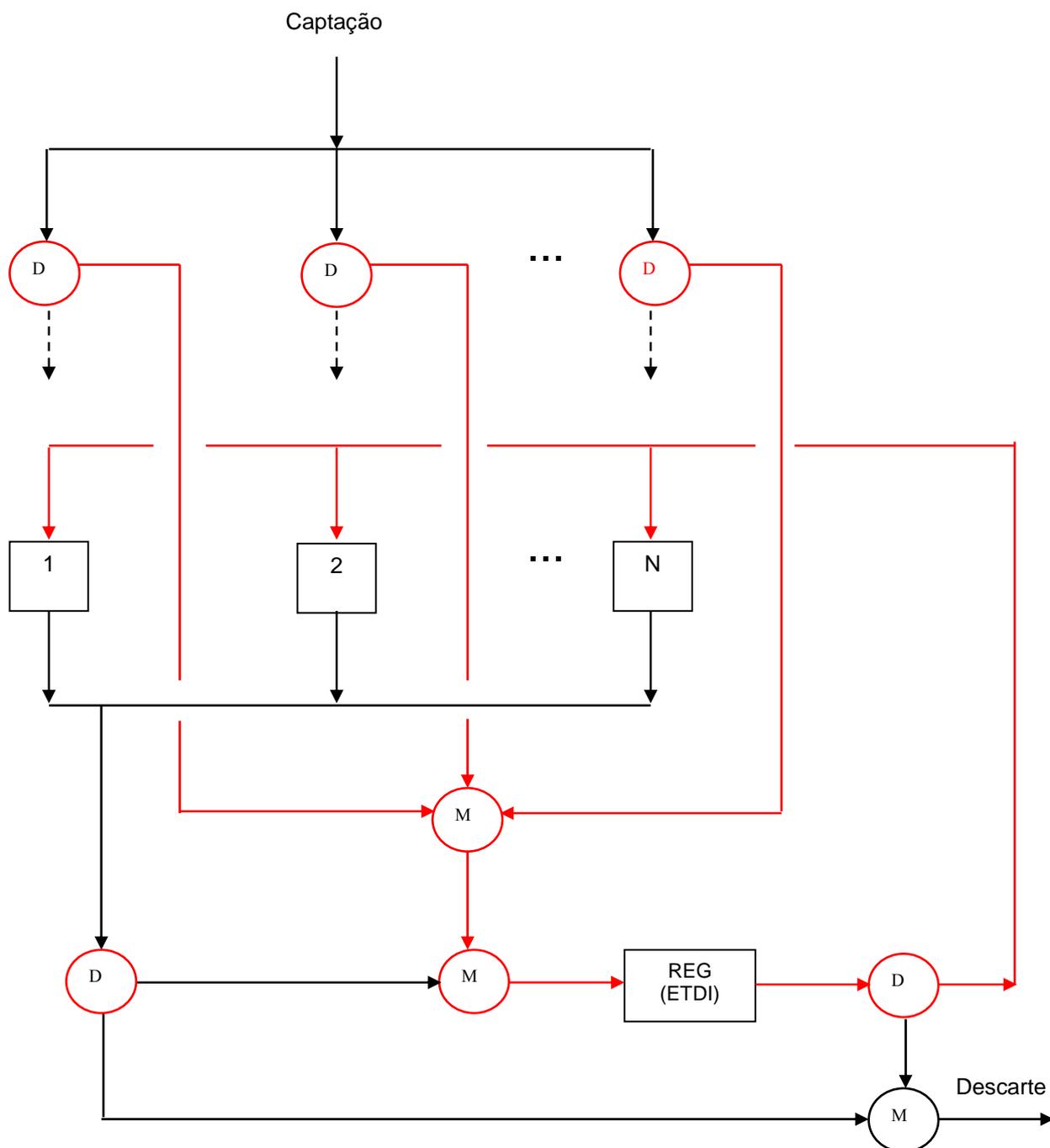


Figura 5. Esquema geral das possibilidades de destinação de correntes de processo para regeneração na própria ETDI.

(4) A remoção da carga mássica total de cada contaminante é dada pelo somatório dos respectivos valores em cada corrente. Valores negativos de carga mássica não devem ser considerados no somatório, pois indicam que as concentrações estão abaixo do limite estabelecido; portanto, não se faz necessário contabilizá-las para a assimilação (Equação 9).

$$\Delta m_{tot}^j = \sum_{\text{In}} \Delta m_n^j \quad [9]$$

A cada quantidade eliminada, o valor de Δm_{tot}^j deve ser atualizado. Uma carga superior ao Δm_{tot}^j deve ser removida quando houver a necessidade de atender a uma vazão mínima para um dado tratamento.

Deve-se ainda, determinar um contaminante referencial, ou seja, aquele que assumirá a preferência para a seleção do tratamento; essa condição será atribuída ao contaminante de maior carga mássica, considerando o valor total a ser assimilado. Naturalmente, devem ser respeitadas as eficiências de remoção de cada contaminante. A execução dos passos seguintes levará como base o contaminante referencial.

(4a) Após definir o contaminante referencial, procede-se a uma avaliação acerca da quantidade que sua carga mássica excede a dos demais, como parâmetro de seleção do tratamento mais adequado ao atendimento de uma menor vazão total a ser tratada.

Para relações entre cargas inferiores a 10 (baixa distinção entre as cargas), recomenda-se escolher o tratamento que incorpore o maior número possível de contaminantes. Evidentemente que essa avaliação atrela-se à necessidade de que tais contaminantes estejam presentes na corrente a ser tratada (a que possui maior concentração do contaminante referencial). Em outra vertente, quando a relação excede em torno de 10, ou seja, uma quantidade de contaminante no mínimo 10 vezes maior, a seleção é direcionada para o tratamento com maior eficiência de remoção para o contaminante referencial. Diante disso, o passo 4a refere-se à comparação entre as cargas mássicas a serem removidas, de acordo com a Equação 10.

$$T = \frac{\Delta m_{tot}^{REF}}{\Delta m_{tot}^j} \quad [10]$$

(4b) Nas situações em que as razões tenham valores inferiores a 10, em sua maioria, opta-se pelo tratamento que seja mais eficiente para uma quantidade maior de contaminantes na corrente de maior concentração do contaminante referencial, de forma que as eficiências refiram-se a contaminantes que ainda devem ser eliminados.

Para os casos em que grande parte das razões esteja acima de 10, opta-se pelo tratamento que apresente maior eficiência de remoção para o contaminante referencial.

Como extensão aqui proposta para o algoritmo, resultante da resolução desse cenário, vincula-se o fato de que, na existência de duas relações entre cargas distintas, ou seja, uma maior e outra menor que 10, pode-se verificar o desvio relativo em cada uma delas. A relação que apresentar o maior desvio terá a preferência no critério de seleção do tratamento a ser adotado.

(4.1) As correntes devem ser numeradas decrescentemente em termos de concentração, e uma única vez, com base no primeiro contaminante caracterizado como referencial.

Os passos 4.2 a 4.7 não são aplicados a este caso, conforme definidos pelo procedimento de Húngaro (2005).

(4.8) Destinar as correntes para os respectivos tratamentos, em modo decrescente de concentrações, relativa ao contaminante referencial. O tratamento selecionado refere-se ao de maior eficiência ou ao que inclui a maior variedade de contaminantes a serem tratados, de acordo com o passo 4b.

(5) A carga mássica eliminada com o tratamento segue a Equação 11.

$$\Delta m_{r_k}^j = F_n \cdot C_{cn}^j \cdot R_k^j \quad [11]$$

sendo F_n a vazão total encaminhada ao tratamento, e C^j a concentração na entrada do tratamento.

(6) O valor da carga mássica total (Δm_{tot}^j) sofre atualização para os contaminantes, conforme a Equação 12.

$$\Delta m_{tot}^j = \Delta m_{tot}^j - \Delta m_{r_k}^j \quad [12]$$

A maior carga mássica proveniente dessa atualização aponta para um novo contaminante referencial.

(7) As concentrações de cada contaminante removido pelo tratamento da corrente n seguem a Equação 13.

$$C_{cn}^j = (1 - R_k^j) \cdot C_{ks}^j \quad [13]$$

(8) Enquanto pelo menos uma das cargas mássicas totais atualizadas no passo 6 forem positivas, deve-se retornar ao passo 4a. Quando a carga mássica tornar-se negativa, o que significa uma remoção além do necessário para o contaminante, procede-se a uma correção da vazão da corrente em análise, sendo finalizado o tratamento do contaminante na corrente (Equação 14).

$$F_{nt} = \left(\frac{\Delta m_{rem}^j}{\Delta m_{tot}^j} \right) F_n \quad [14]$$

em que Δm_{rem}^j é a carga mássica remanescente, e Δm_{tot}^j refere-se à carga mássica removida na consideração de toda a vazão alocada para o tratamento.

A Figura 6 esquematiza de modo simplificado o procedimento descrito.

Em efluentes com mais de um componente, quando houver a necessidade de se recalcular a vazão para mais de um contaminante, considera-se o maior valor dentre os obtidos, para garantir que a concentração esteja inserida nos limites estabelecidos para o descarte dos contaminantes.

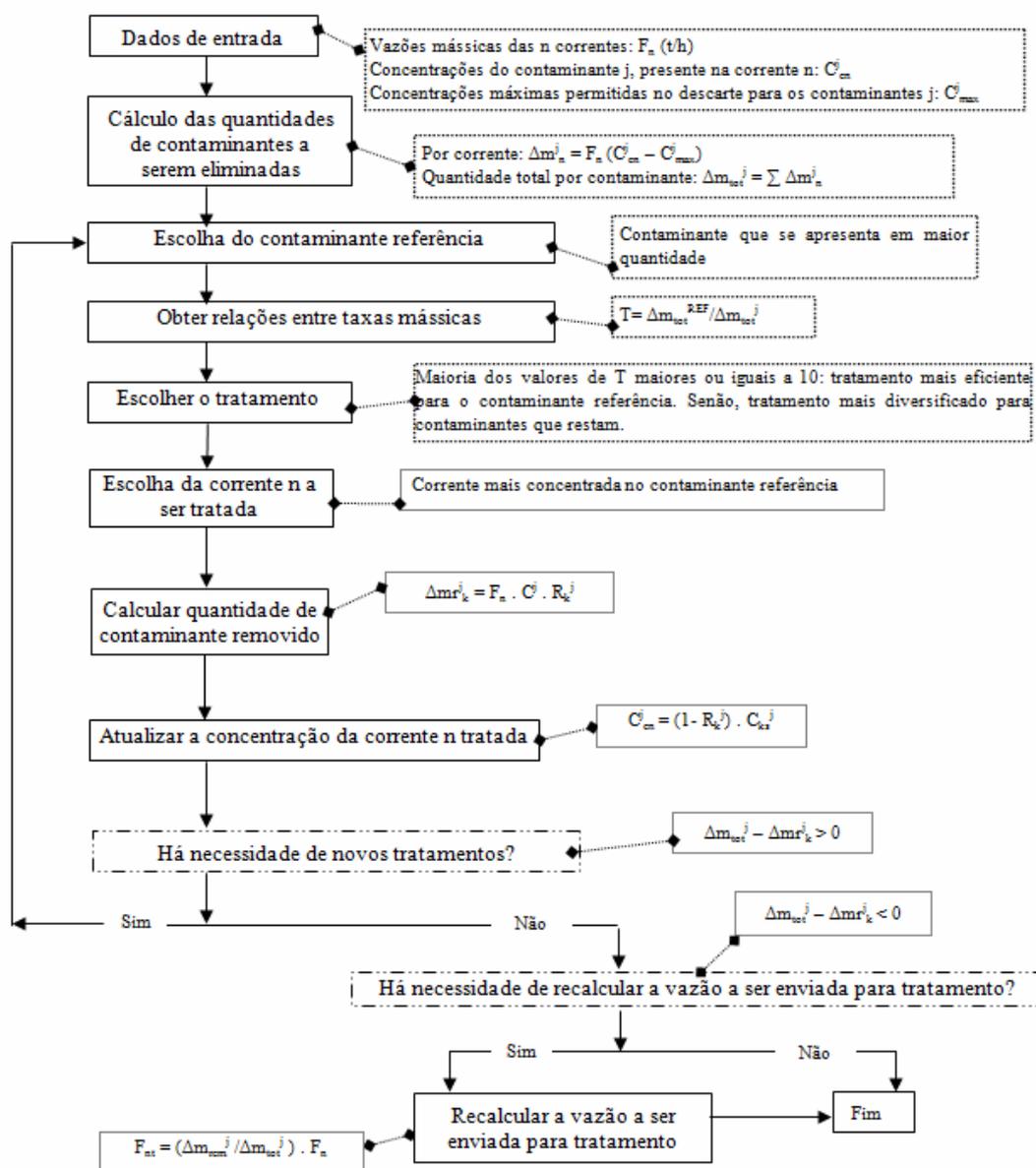


Figura 6. Procedimento simplificado para a síntese de redes de tratamento distribuído em sistemas.

Fonte: Húngaro (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Dados de Processos e Síntese de Redes de Águas

Este trabalho apresenta um estudo de caso envolvendo dados de uma refinaria de petróleo, obtida da literatura. O problema foi estabelecido a partir de um caso originalmente concebido para um *retrofit* (“renovação”) de uma refinaria, abordado por Huang et al. (1999), e adaptado por Ullmer et al. (2005) para a síntese de processos regenerativos. Considera-se a presença de três contaminantes nas correntes aquosas: Sais (A), Orgânicos (B) e H_2S (C). A água primária é disponibilizada em dois graus distintos de qualidade: AF (água potável) e AP (água tratada para atender a uma determinada demanda de qualidade). A representação da planta de refino inclui diversas unidades operacionais. O efluente coletado dessas operações

pode ser tratado como uma fonte secundária (interna) para o sistema de tratamento de efluentes. Os dados de concentração máxima de entrada e saída das operações identificadas, bem como das respectivas vazões limites, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de entrada e saída nas condições máximas e de vazão limite.

Operação	Componente	Quantidade de contaminante transferido (g/h)	Concentração de entrada máxima (ppm)	Concentração de saída máxima (ppm)	Vazão limite (t/h)
(1) Dessalinização	Sais (A)	120.000	200	1.800	75
	Orgânicos (B)	480.000	100	6.500	
	H ₂ S (C)	1.875	20	45	
(2) Lavagem de amônia	Sais (A)	7.485	10	601	12,67
	Orgânicos (B)	81.750	50	6.500	
	H ₂ S (C)	3.200	50	303	
(3) Torre fracionadora	Sais (A)	3.610	10	200	19
	Orgânicos (B)	104.481	1	5.500	
	H ₂ S (C)	2.500	0	132	
(4) Caldeira	Sais (A)	420	10	150	3
	Orgânicos (B)	147	1	50	
	H ₂ S (C)	135	0	45	
(4) Caldeira perda	Sais (A)	-	10	-	18
	Orgânicos (B)	-	1	-	
	H ₂ S (C)	-	0	-	
(5) Lavagem de H ₂ S	Sais (A)	200	300	375	2,67
	Orgânicos (B)	1.200	50	500	
	H ₂ S (C)	1.750	5.000	5.655	
(6) Uso geral	Sais (A)	7.100	300	1.250	7,5
	Orgânicos (B)	52.500	50	7.050	
	H ₂ S (C)	221	0	29,5	
(7) Torre de resfriamento	Sais (A)	135.300	2.500	3.115	220
	Orgânicos (B)	0	220	220	
	H ₂ S (C)	0	45	45	
(7) Torre de resfriamento perda	Sais (A)	-	2.500	-	405
	Orgânicos (B)	-	220	-	
	H ₂ S (C)	-	45	-	

A Tabela 2 apresenta as taxas de remoção relativa aos principais processos representativos da ETDI envolvidos neste estudo de caso, para a parcela de efluentes líquidos para cada contaminante presente. Os valores correspondentes à saída (máximos) são obtidos com base nas taxas de remoção. O cálculo dos limites permitidos para cada operação é realizado com base nos valores de entrada na ETDI, por meio de balanço material, resultante

da combinação dos efluentes originários dos diferentes processos que os geraram, nas condições máximas de concentração. Com isso, assume-se que os limites operacionais dos processos regenerativos estejam vinculados aos limites estabelecidos pelos processos hídricos da atividade de refino. Já a vazão máxima atrela-se ao valor limite permitido para operar na ETDI (400 t/h). No caso da flotação a ar dissolvido, ocorre perda de água, levando à concentração de sais. Como esse valor de perda é muito baixo (0,5%, de acordo com o problema tratado por Ullmer et al., 2005), admite-se, para simplificação do problema, que sua taxa de remoção seja nula, não sendo, portanto, afetada.

Tabela 2. Taxas de remoção de contaminantes dos processos da ETDI.

Operação	Componente	Taxa de remoção do componente	Vazão máxima (t/h)
(8) Separador API	Sais (A)	0 ¹	400
	Orgânicos (B)	0,55 ²	
	H ₂ S (C)	0 ²	
(9) Flotação a ar dissolvido	Sais (A)	0 ¹	400
	Orgânicos (B)	0 ³	
	H ₂ S (C)	0,90 ³	
(10) Lodo ativado	Sais (A)	0 ¹	400
	Orgânicos (B)	0,80 ¹	
	H ₂ S (C)	0,90 ⁴	
(11) Osmose inversa	Sais (A)	0,99 ¹	400
	Orgânicos (B)	0,60 ¹	
	H ₂ S (C)	0,20 ¹	

¹ Valor estimado a partir de informações técnicas da Petrobras, refletindo a realidade do processo no ambiente industrial; ² Huang et al. (1999); ³ Ullmer et al. (2005); ⁴ Gunaratnam et al. (2005).

Em termos práticos, a implantação de um sistema de osmose inversa deve ser precedida das etapas de filtração e microfiltração, instalados após o processo de lodos ativados, a fim de evitar um possível entupimento de sólidos nos poros da membrana, e que ainda estão presentes no efluente. Neste caso, especificando a corrente com um Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) igual a 3,0, justifica-se a adequação desse sistema de pré-tratamento. Assim, considera-se que o sistema de osmose inversa já incorpore essas etapas intermediárias a partir do tratamento biológico, não sendo, portanto, explicitadas na representação da ETDI para este estudo. Além disso, vale ressaltar que não se considera aqui o rejeito da osmose, efluente concentrado em sais.

A Figura 7 esquematiza a sequência de tratamento adotada para este estudo, em que o efluente não tratado é levado a um separador água-óleo do tipo API (*American Petroleum Institute*), cujo efluente segue para um processo de flotação a ar dissolvido, e, em seguida, destinado ao processo de lodos ativados. Para auxiliar na recuperação da qualidade da água em níveis toleráveis, emprega-se o processo de osmose inversa, inserido no sistema de tratamento terciário, e cujas taxas de remoção encontram-se na Tabela 2. Em cada etapa de

tratamento é possível verificar a possibilidade de se estabelecer reúso de efluentes, em função da qualidade requerida pelos processos, ou o seu descarte no corpo receptor.

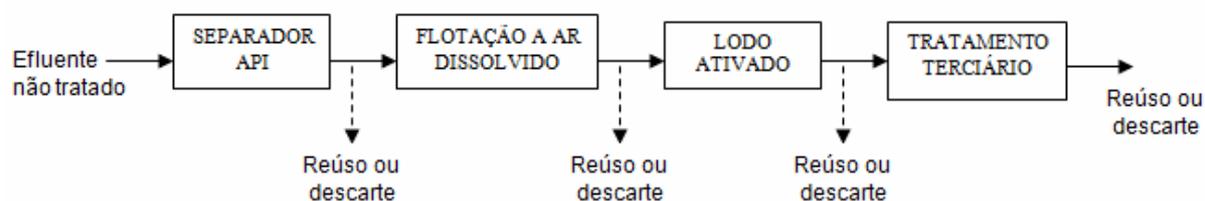


Figura 7. Esquema da sequência de processos de tratamento de efluentes proposto para a refinaria em estudo.

A Figura 8 apresenta a configuração do balanço hídrico da rede proposta, nas condições operacionais, obtida a partir das informações do processo. A água captada é enviada para a Estação de Tratamento de Água (ETA) e distribuída às diversas operações de acordo com sua qualidade requerida. O dreno do tanque de petróleo é representado por TQ no fluxograma. Os valores das concentrações de descarte alcançados após o processo de osmose inversa atendem aos limites estabelecidos pela legislação federal brasileira (Brasil, 2005, alterada parcialmente e complementada pela Resolução Conama 430/2011). A vazão de água captada neste caso base é de 762,84 t/h, enquanto que a vazão de descarte do efluente para o corpo hídrico é de 354,84 t/h.

Por se tratar de um problema de correntes com múltiplos contaminantes, o procedimento DFA requer a verificação das concentrações para um dado componente com base em uma operação de referência. Neste estudo, selecionou-se a Destilação como operação de referência, julgada como consequência da maior qualidade exigida na entrada da operação, ou seja, às máximas concentrações de entrada de cada contaminante, em que se utiliza água de melhor qualidade (ou menos contaminada) que na entrada das demais operações. Segundo essa linha, deve-se atentar que a operação Caldeira também poderia ser selecionada; entretanto, por se tratar de uma operação em que ocorre perda de água, além de apresentar as menores cargas mássicas para assimilação por contaminante, em relação à destilação, esta opção (Caldeira como referência) foi colocada em segundo plano.

Neste trabalho, o contaminante de referência é definido como aquele que tem a maior diferença de concentração (Mirre et al., 2006). Do mesmo modo, o componente de referência pode ser aquele com a maior possibilidade de reúso entre as operações, ou seja, aquele que possua as mais baixas concentrações de entrada nas operações. Em caso de mais de um componente atender simultaneamente a esse critério, então a escolha é realizada com base na diferença de concentração (ΔC_R) entre a concentração do componente na operação que utilize água de melhor qualidade (de abastecimento) e a máxima concentração de entrada na operação em que será reutilizada a água, em cada operação, do candidato à referência. O componente de referência será aquele com o maior valor de ΔC_R . Para um problema que utilize fontes externas ou sistemas regenerativos, o contaminante de referência será aquele com a menor concentração de entrada nas operações que possibilitam o reúso.

No estudo de caso da refinaria, dentre as operações que usam água de melhor qualidade nas condições limitantes (Destilação e Caldeira), a Caldeira é a que possui menor concentração de saída para os contaminantes, enquanto que, tanto a Torre de Resfriamento como a Lavagem de H_2S possuem maiores concentrações de entrada dos contaminantes. Calculando-se as diferenças de concentração (ΔC) das operações candidatas (concentração de entrada da Caldeira e concentração de saída da Torre de Resfriamento), o contaminante A poderia ser eleito como referência, pois apresenta o maior diferencial de concentração ($\Delta C_A =$

2.350 ppm; $\Delta C_B = 170$ ppm; $\Delta C_C = 0$ ppm) perante os demais. Por outro lado, o contaminante C (H_2S) também potencializa sua condição de candidato à eleição como referência, dentre as operações que usam água secundária (Concentração de entrada da Caldeira e concentração de saída da Lavagem de H_2S), por apresentar maior ΔC ($\Delta C_A = 150$ ppm; $\Delta C_B = 0$ ppm; $\Delta C_C = 4.955$ ppm). O fato de o referido valor ser maior comparativamente ao componente A (Sais) assegura o critério para a elegibilidade do contaminante C. Assim, este trabalho utilizará o componente C como referência.

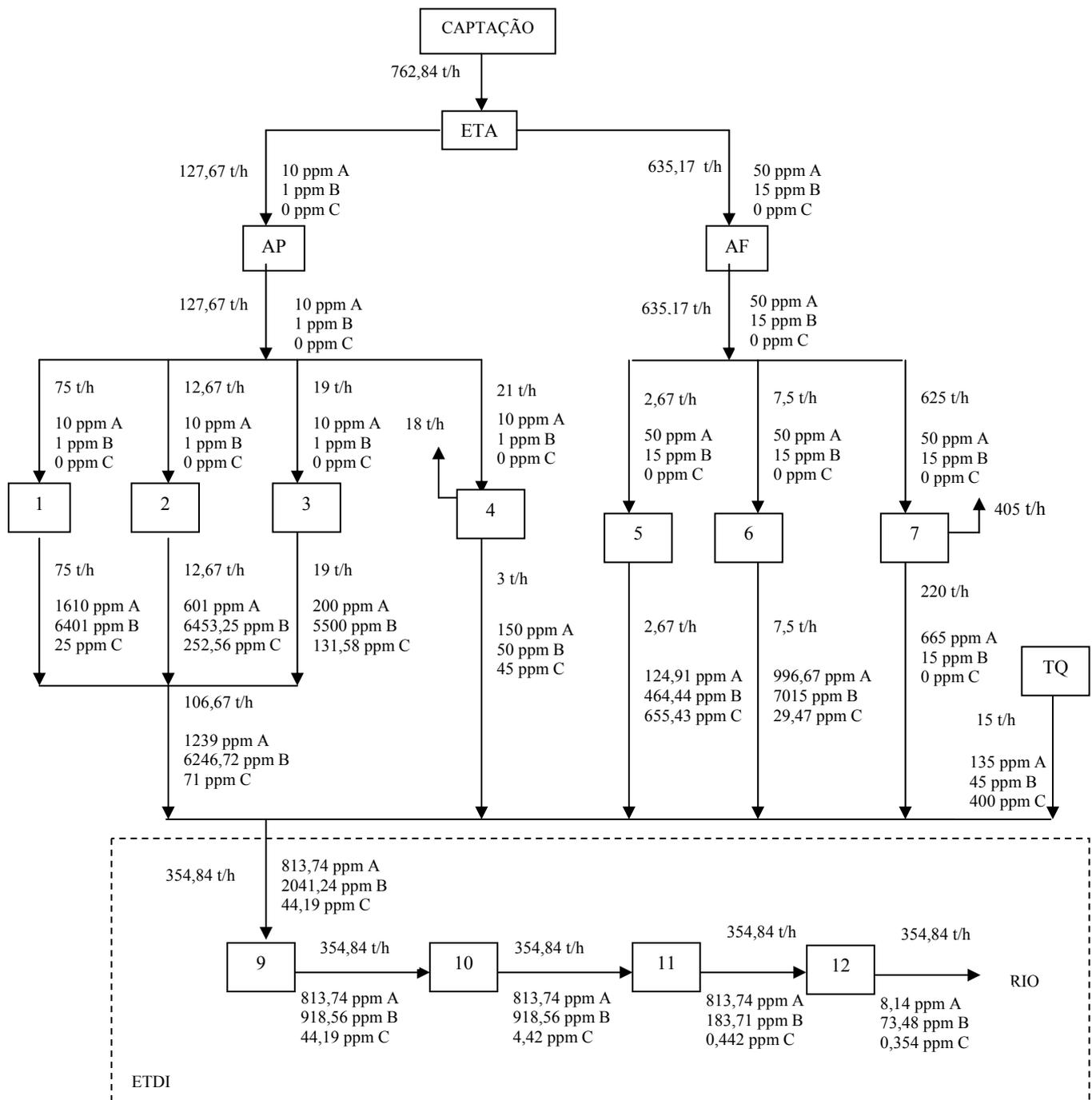


Figura 8. Esquema geral dos processos do estudo de caso (cenário base).

Os resultados são obtidos com o auxílio do programa computacional MINEA. São utilizadas as informações definidas na Tabela 1, com as fontes inicialmente atribuídas às qualidades de água de abastecimento (“limpa”), purificada e ao dreno do tanque de petróleo. A aplicação do procedimento gerou o cenário de reutilização hídrica das correntes para máximo reúso, conforme a estrutura apresentada na Figura 9. As linhas tracejadas representam o novo alinhamento físico das correntes. A redução na captação de água para o processo está em torno de 5%, passando a necessitar de 725,26 t/h, cuja reutilização permite um descarte de 317,26 t/h de efluente. Os valores em negrito (entrada das operações 1 e 2) representam os contaminantes cujas concentrações são excedidas para a operação subsequente, o que pode ser resolvido com o aumento da quantidade de água captada, ou mesmo uma redistribuição das correntes. Outra possibilidade seria estabelecer regenerações locais para um determinado contaminante. Cabe salientar que esse cenário constitui apenas uma das possíveis alternativas geradas pelo DFA. As diferentes possibilidades, no entanto, são passíveis de análise para a real implementação na indústria, uma vez que não considera investimento com tubulação e bombeamento adicional de correntes.

A Figura 9 apresenta a configuração da rede proposta com o procedimento DFA, que indica as correntes de água alocadas às respectivas operações, com base na estrutura operacional. Nota-se que a operação 7 (Torre de Resfriamento – TR) disponibilizou efluente para reutilização nas operações 1 (Dessalinização), 2 (Lavagem de NH₃) e 5 (Lavagem de H₂S), como complemento para a qualidade purificada já utilizada. Na verdade, essa água proveniente da operação 7 refere-se tanto à entrada na TR (água de reposição: *make-up*) quanto à sua purga, dada a igualdade entre as concentrações de entrada e saída para esse componente. Entretanto, esse reúso deve ser interpretado como proveniente da purga da TR, uma vez que a disponibilidade do *make-up* deve ser mantida constante, em função da perda observada nesta operação.

Com o objetivo de aplicar e exemplificar a recomendação levantada mediante o uso dos processos regenerativos da ETDI, a Figura 9 demonstra a aplicação e o desempenho das unidades na remoção parcial dos contaminantes, até o ajuste das concentrações em níveis toleráveis para as operações. Entretanto, baseado na configuração da rede do cenário anterior, nota-se que as operações 1 e 2 têm os seus limites de concentração ultrapassados para o contaminante A, após definidas as reutilizações. Para solucionar esse problema, optou-se por reunir as correntes afluentes dessas operações e enviá-las para a entrada da unidade de osmose inversa (remoção prioritária de A).

Visando explorar a capacidade máxima da ETDI (400 t/h), parte do excedente é desviada para o final dos processos regenerativos (final da ETDI), sendo adicionada à vazão de descarte. Com isso, o total de descarte da configuração base é restabelecido, enquanto que a vazão recuperada é redestinada às respectivas operações. É importante notar que a saída da osmose inversa produziu uma corrente que atendesse às necessidades da operação 1; porém, a combinação de correntes gerou reflexos na operação 2, ocasionando violação do contaminante B. Para contornar esse inconveniente, a alternativa mais imediata encontrada foi incluir um separador API (operação 8^o) para restabelecer parte da corrente que é levada à operação 2. As correntes envolvidas na estratégia apresentada são indicadas pelas linhas com tracejamento menor, em relação à configuração anterior de reúso (linhas tracejadas maiores), na Figura 10.

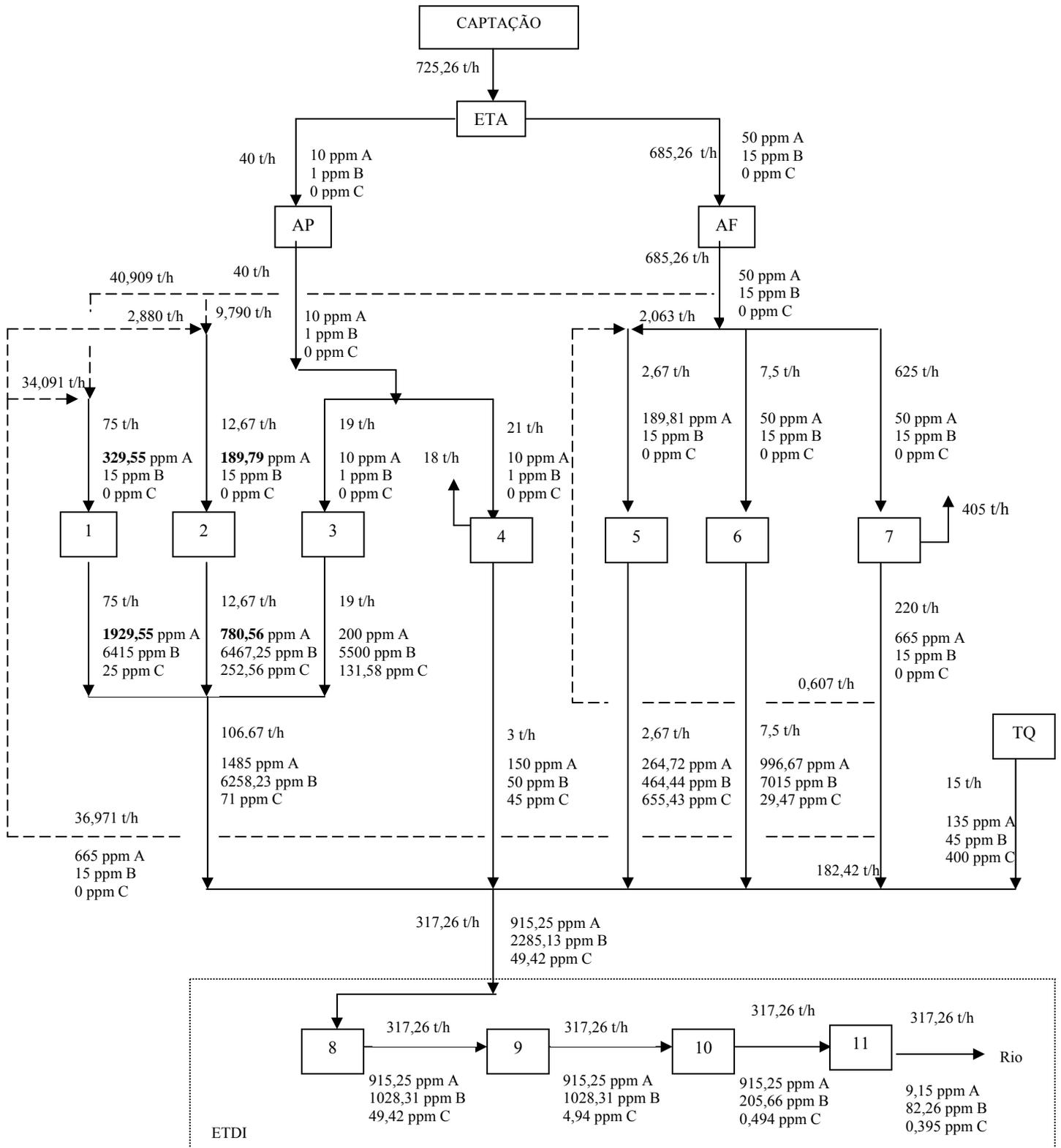


Figura 9. Configuração de processo para o cenário de reutilização de correntes considerado, com base na estrutura original da Figura 8.

O procedimento descrito para a síntese de redes de tratamento descentralizado (ou distribuído) é aplicado às correntes efluentes das operações 1 a 7, bem como ao tanque de cru (TQ), resultantes da configuração alcançada pelo cenário da Figura 9. A Figura 11 mostra a configuração das correntes efluentes encaminhadas aos respectivos tratamentos, representadas pelos balanços hídricos estabelecidos para esse cenário.

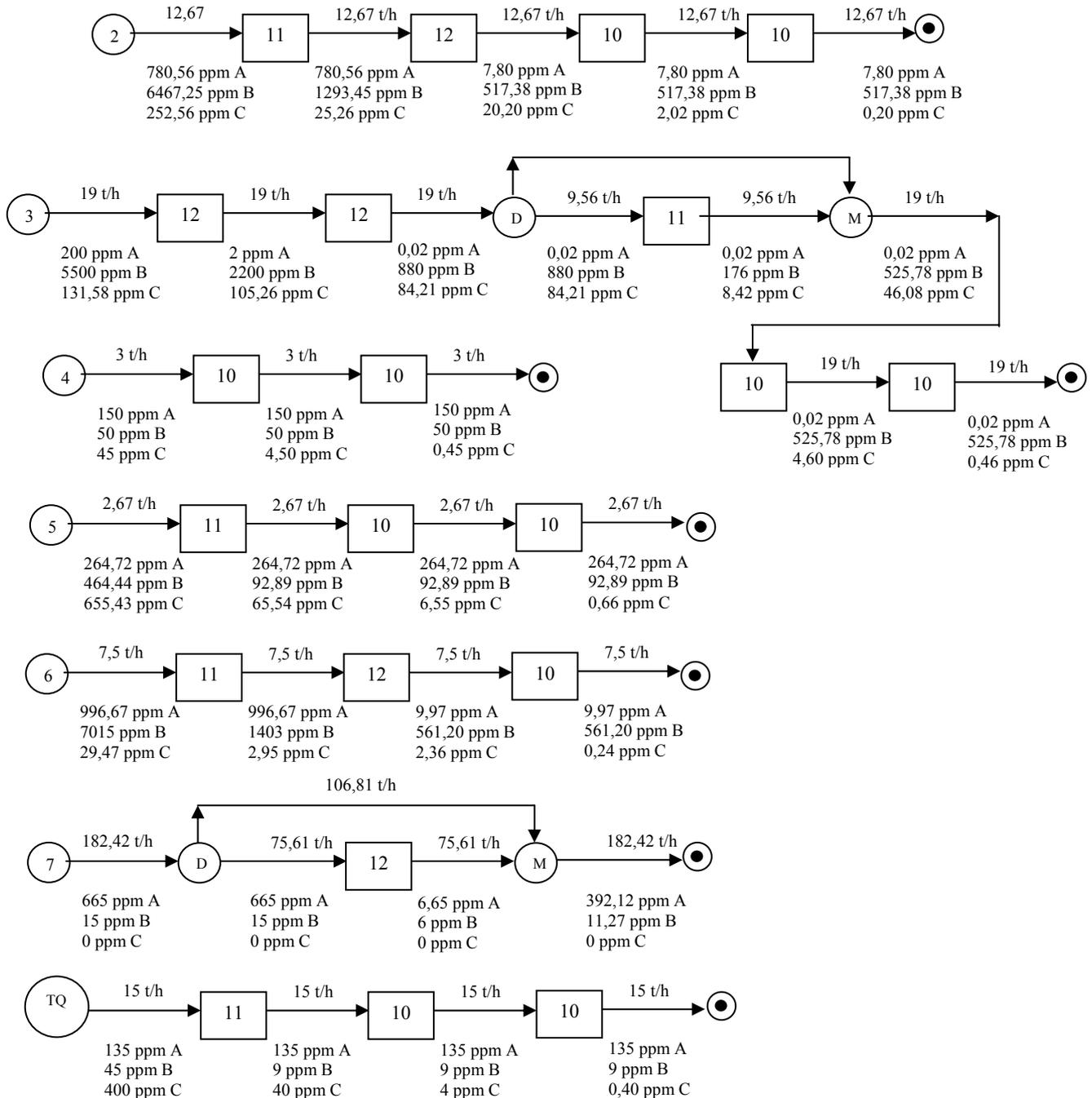


Figura 11. Rede de tratamento distribuído de efluentes, estruturada com base no cenário da Figura 9.

A partir dos efluentes dos respectivos tratamentos, são calculadas as concentrações de cada contaminante presente na corrente resultante, pelo balanço material, com a preocupação de atender à legislação ambiental quanto ao descarte. Assim, a concentração resultante do efluente é de 240,60 ppm para o componente A, inferior à concentração máxima de 250 ppm, 194,90 ppm para o componente B, inferior à concentração máxima de 250 ppm, e 0,42 ppm para o componente C, inferior à concentração máxima de descarte de 1,0 ppm, conforme a legislação.

3.2. Custos das Propostas

O custo total anual refere-se ao somatório das contribuições do custo operacional (águas primárias, tratamento final do efluente e processos regenerativos) e de investimento (processos regenerativos, incluída a depreciação). Não são considerados aqui os custos de investimento em tubulações, misturadores e divisores de correntes.

Considera-se uma operação anual do sistema de 8.600 horas/ano, e um fator de anualização (depreciação anual, d) para o custo de investimento de 0,1. A captação de água é composta pelas qualidades de AP e AF, geradas na ETA, ao custo de 0,3 \$/t e 0,1 \$/t (estimativa para a ponderação do custo de qualidade), respectivamente. O efluente descartado no corpo receptor é tributado em 0,03 \$/t, sendo a vazão o principal parâmetro analisado, embora se exija o atendimento aos limites permitidos pela legislação; entretanto, o objetivo aqui é analisar a influência do reaproveitamento das correntes no processo.

O custo operacional anual é o somatório do custo operacional, da água captada – considera-se incluso o custo pela concessão de água, distribuídos entre as qualidades AF e AP – e da água contaminada relativo ao descarte, em \$/ano. O custo total de investimento anual, em \$/ano, é o custo de investimento com amortização, ou seja, deduzido a depreciação anual.

A Tabela 3 apresenta as correlações utilizadas para cálculo dos custos totais das unidades de processos da ETDI. O separador API e o tratamento biológico são obtidos em Gunaratnam et al. (2005), enquanto o flotador a ar dissolvido, na ausência de informações, optou-se por considerá-lo ao custo similar ao de uma unidade de coagulação, sedimentação e filtração, encontrado em Takama et al. (1980). Já a unidade de osmose inversa tem o seu custo de investimento estimado em função de uma base informada por Azevedo et al. (1999) para uma dada vazão de tratamento. Com esses valores, foi possível relacionar a capacidade característica do equipamento (aqui medida em termos de vazão, f , em t/h) a um investimento determinado (US\$ 750.000,00, considerando uma vazão de tratamento de 62,23 t/h). O investimento (C_1), realizado com base no ano de 1999 (C_{1b}), é atualizado pelo índice *Chemical Engineering Plant Cost* (CE cost index) para o ano de 2005 (os valores do índice são 390,6 e 468,2, para os anos de 1999 e 2005, respectivamente – *Chemical Engineering Magazine*, 2009). O fator exponencial de escala adotado corresponde a 0,7. O custo operacional também é estimado a partir dos dados do trabalho de Azevedo et al. (1999) que apresenta um estudo de caso envolvendo dados de uma refinaria de petróleo, obtida da literatura. O problema foi estabelecido a partir dos dados do trabalho de Azevedo et al. (1999).

Tabela 3. Correlações de custos dos processos da ETDI.

Processo	Custo de investimento (U\$)	Custo operacional (U\$/h)
Separador API	$4.800 \times f^{0,7}$	0
Flotador a ar dissolvido	$12.600 \times f^{0,7}$	$0,0067 \times f$
Tratamento biológico	$12.600 \times f^{0,7}$	$0,0067 \times f$
Osmose inversa	$49.884 \times f^{0,7}$	$0,177 \times f$

A Tabela 4 apresenta a avaliação dos custos totais envolvidos em cada alternativa gerada, congregando os resultados obtidos, os quais são comparados a partir do cenário base. Nessa análise, os custos referentes aos processos regenerativos independem da concentração da corrente.

Tabela 4. Estimativa de custos para os cenários de reutilização de efluentes levantados, com a inclusão da ETDI.

Cenário	Vazão de água captada (t/h)	Vazão de descarte (t/h)	Redução na captação (%)	Custo total anual (\$/ano)	Redução nos custos (%)
(1) Base	762,84	354,84	-	1.454.223,94	-
(2) Figura 9	725,26	317,26	4,93	1.224.663,31	15,78
(3) Figura 10	725,26	317,26	4,93	1.227.502,44	15,59
(4) Figura 11	725,26	317,26	4,93	1.156.945,43	20,44

Analisando-se os cenários, em relação ao cenário base, nota-se uma maior redução no custo total na configuração da Figura 11, ocasionado pelo tratamento distribuído de efluentes, e em função da melhor racionalização das vazões destinadas às devidas unidades, ao contrário da configuração centralizada de tratamento, que previamente disponibiliza toda a vazão para as unidades regenerativas. Cabe colocar que, embora a redução nos custos alcançada pelo cenário da Figura 11 seja bastante atraente, deve-se atentar que essa configuração distribuída requer uma disponibilidade de espaço físico adequada à instalação dos equipamentos, bem como uma necessidade mais ampla de controle operacional. No entanto, é pertinente lembrar a distinção relativa à configuração da Figura 10, a qual apresenta uma estrutura mais evoluída, devido à proposta de recuperação parcial de correntes de processo através da ETDI, como medida de ajuste às respectivas limitações de entrada das operações.

Diversos cenários podem ser gerados com o procedimento DFA, partindo do mesmo problema original, de modo que se possa evoluir na configuração da rede à medida que a análise do engenheiro de processo permita uma aproximação com a realidade industrial. Assim, é importante que todas as configurações geradas levem em conta o valor econômico das alternativas, de forma que se estabeleça o custo-benefício da implementação das oportunidades de reutilização.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo demonstrar as possibilidades de reciclo e reúso de correntes oriundas de unidades de tratamento de efluentes, na minimização do consumo de água e da geração de efluentes a partir da aplicação do método DFA. Para tanto, utilizou-se como exemplo um estudo de caso envolvendo dados representativos de uma refinaria de petróleo. Com isso, foi possível gerar um cenário, dentre as várias alternativas que o procedimento permite, ocasionando uma redução tanto na captação de água bruta quanto de efluente descartado. Foram avaliadas configurações de tratamento centralizado e distribuído, permitindo constatar que, além dos processos regenerativos da ETDI poderem ser utilizados com sucesso na recuperação da qualidade da água para reúso nos processos da refinaria, o tratamento distribuído (segregado) de efluentes pode ser uma importante alternativa para a redução de custos. Sendo assim, torna-se evidente o potencial da metodologia aqui apresentada, como uma importante ferramenta quando se pretende definir novas alternativas de reutilização hídrica de modo sistemático e eficiente, dada a sua facilidade de adoção dentro de um programa de gerenciamento de recursos hídricos na indústria.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, C. A. L.; KAYANO, C. A. S.; ABREU, G. M. R.; SALVESTRO, R. E. **Reutilização de efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo**. 1999. 229f. Monografia (Pós-Graduação em Controle da Poluição Ambiental) – Fundação Armando Álvares Penteado, São José dos Campos, 1999.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução N° 357 de 17 de março de 2005**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: mar. 2009.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: jul. 2011.
- CASTRO, P.; MATOS, H.; FERNANDES, M. C.; PEDRO NUNES, C. Improvements for mass-exchange networks design. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1649-1665, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00526-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00526-0)
- CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE. 2009. Disponível em: <<http://www.che.com>>. Acesso em: ago. 2009.
- CHEN, C. L.; HUNG, P. S. Simultaneous synthesis of mass exchange networks for waste minimization. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, p. 1561-1576, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.12.005>
- DELGADO, B. E. P. C. **Minimização de efluentes aquosos em plantas industriais – Extensão do algoritmo diagrama de fontes de água para regeneração diferenciada**. 2003. 319f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- DELGADO, B. E. P. C. **Síntese de sistemas de regeneração e tratamento final de efluentes**. 2008. 451f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- DELGADO, B. E. P. C.; MIRRE, R. C.; SANTOS, R. P.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Industrial water/wastewater reuse using water sources diagram (WSD): a single contaminant. **Revista de Ciência & Tecnologia**, Piracicaba, v. 16, n. 31, p. 85-97, 2009.
- GOMES, J. F. S.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 474-485, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.11.018>
- GUNARATNAM, M.; ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.; KIM, J.-K.; SMITH, R. Automated design of total water systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 588-599, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/ie040092r>

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 3, p. 127-151, 2011. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.545>)

HIGA, C. M.; DELGADO, B. E. P. C.; QUEIROZ, E. M.; PESSOA, F. L. P. Minimização do consumo de água: o caso de uma refinaria de petróleo. **Revista de Ciência & Tecnologia**, Nova Iguaçu, v. 8, n. 1, p. 34-46, 2008.

HUANG, C-H.; CHANG, C-T.; LING, H-C. A mathematical programming model for water usage and treatment network design. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2666-2679, 1999. <http://dx.doi.org/10.1021/ie990043s>

HÚNGARO, L. M. **Desenvolvimento de algoritmo para síntese de tratamento distribuído para efluentes líquidos**. 2005. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

IMMICH, A. P. S.; GUSATTI, M.; MELLO, J. M. M.; GUELLI U.; SOUZA, S. M. A.; PESSOA, F. L. P. et al. Application of the water source diagram (WSD) procedure to water use minimization in a batch process. In: EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING (ECCE), 6., 16-20 Sept. 2007, Copenhagen. **Proceedings...** Copenhagen: EFCE, 2007. 1 CD-ROM.

KARTHICK, R.; KUMARAPRASAD, G.; SRUTI, B. Hybrid optimization approach for water allocation and mass exchange network. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 783-792, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.12.008>

KUMARAPRASAD, G.; MUTHUKUMAR, K. Design of mass exchange network and effluent distribution system for effective water management. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 1580-1593, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.07.002>

MARQUES, S. V.; DELGADO, B. E. P. C.; PESSOA, F. L. P.; QUEIROZ, E. M. Reuse of water in the pulp and paper industry using the water source diagram as tool. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SAFETY & ENVIRONMENT IN PROCESS INDUSTRY, 3., 11-14 May 2008, Rome. **Proceedings...** Milão: AIDIC Servizi S.r.l., 2008. v. XIII, p. 1-8.

MIRRE, R. C.; SANTOS, R. P.; DELGADO, B. E. P. C.; PESSOA, F. L. P. Application of WSD procedure to petroleum industry. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING -CHISA, 17., 27-31 Aug. 2006, Prague. **Proceedings...** Prague: ČSCHI. 2006. 1 CD-ROM.

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. WSD as a sustainable tool for the CP practices: water/wastewater minimization in industrial processes. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 20-22 May 2009, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: UNIP, 2009. 1 CD-ROM.

SANTOS, R. P. **Extensão e automatização do diagrama de fontes de água usado no gerenciamento e redução do consumo de água em plantas industriais**. 2007. 161f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SEINGHENG, H.; TAN, R.; AURESENIA, J.; FUCHINO, T.; FOO, D. Synthesis of near-optimal topologically constrained property-based water network using swarm intelligence. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 9, p. 27-36, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-006-0059-2>

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 3, p. 127-151, 2011. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.545>)

TAKAMA, N.; KURIYAMA, T.; SHIROKO, K.; UMEDA, T. Optimal water allocation in a petroleum refinery. **Computers and Chemical Engineering**, v. 4, p. 251-258, 1980. [http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354\(80\)85005-8](http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354(80)85005-8)

ULLMER, C.; KUNDE, N.; LASSAHN, A.; GRUHN, G.; SCHULZ, K. WADOTM: water design optimization – methodology and software for the synthesis of process water systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, p. 485-494, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.09.009>

ULSON DE SOUZA, A. A.; FORGIARINI, E.; BRANDÃO, H. L.; XAVIER, M. F.; PESSOA, F. L. P.; GUELLI U.; SOUZA, S. M. A. Application of water source diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 3, p. 149-154, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.11.002>

ULSON DE SOUZA, A.A.; MELO, A.R.; PESSOA, F.L.P.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1405-1411, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.001>

WANG, Y. P.; SMITH, R. Wastewater minimisation. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 7, p. 981-1006, 1994a. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)80006-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(94)80006-5)

WANG, Y. P.; SMITH, R. Desing of distributed effluent treatment systems. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 18, p. 3127-3145, 1994b. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)E0126-B](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(94)E0126-B)

WANG, Y. P.; SMITH, R. Wastewater minimization with flowrate constraints. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 73, n. A, p. 889-904, 1995.