UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos

Autor: Paulo Ernani Bauer
Orientador: Rubens Maciel Filho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Campinas - São Paulo
Dezembro 2003

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/Unicamp
B326m
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 59057
PROC. 16-117-04
C ☐ D ☒
PREÇO R$ 11,00
DATA ____
Nº CPD ____

CM00200934-8
Bbid:317734

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Bauer, Paulo Ernani
B326m Metodologia e procedimentos para a consideração ambiental no projeto de processos químicos / Paulo Ernani Bauer.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos químicos. 2. Impacto ambiental. 3. Processo decisório por critério múltiplo. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Paulo Ernani Bauer e aprovada em 15 de dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

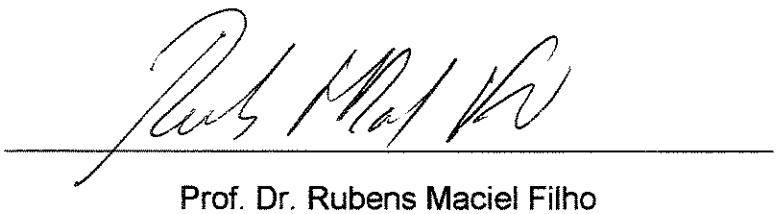
Prof. Dr. Gil Anderi da Silva

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Prof.Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Prof. Dr. Edson Tomaz

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Paulo Ernani Bauer e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de dezembro de 2003.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador

'My work consists of two parts:
The one presented here plus all that I have not written.
And it is precisely this second part that is the important one'.
Ludwig Wittgenstein

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Rubens Maciel Filho. Desde a primeira conversa, quando apresentei pouco mais do que algumas idéias vagas, o Rubens foi extremamente receptivo, propiciando a liberdade necessária e o incentivo apropriado. Em termos de tomada de decisão com objetivos múltiplos, tê-lo escolhido como orientador foi uma das melhores que tive oportunidade de fazer.

Não poderia esquecer a hospitalidade e a boa vontade da Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel. Seu auxílio e estímulo na fase inicial do trabalho foram muito bem-vindos.

Agradeço também aos membros da banca examinadora. Aos professores, Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva, Dr. Gil Anderi da Silva, Dr. José Roberto Guimarães, e Dr. Edson Tomaz, muito obrigado pela predisposição em analisar este trabalho em tão curto espaço de tempo e pelas contribuições fornecidas. Em particular, agradeço ao Prof. Edson Tomaz pelas sugestões valiosas, todas as vezes que a ele recorri.

A todos professores e funcionários da FEQ-UNICAMP, sempre atenciosos e solícitos, o meu muito obrigado.

Agradeço também indistintamente a todos que, de forma direta ou indireta, colaboraram na elaboração deste trabalho.

Finalmente, o agradecimento mais especial vai para a Suzana, que compartilhou toda a carga física e emocional deste trabalho. Sem o seu incentivo e o seu apoio, certamente as dificuldades seriam insuperáveis. Esta conquista é dedicada a ela.

RESUMO

O presente trabalho trata da consideração ambiental no projeto de processos químicos. O objetivo principal é o estudo da aplicabilidade de métodos, procedimentos e técnicas emergentes como ferramentas avançadas no projeto de processos químicos, visando a prevenção da poluição.

Para atingir este objetivo, foi necessária inicialmente a definição de uma metodologia abrangente de estimativa do impacto ambiental. Esta metodologia compreende um método de quantificação completa de resíduos gerados por processos químicos, através das correntes de resíduos sólidos, efluentes líquidos, e emissões gasosas primárias, secundárias e fugitivas. Inclui também um método de quantificação, a partir de um banco de dados de Fatores de Caracterização, dos danos ambientais causados por estes resíduos gerados, bem como dos danos ambientais decorrentes do consumo de recursos naturais.

A partir desta metodologia, o projeto de processos foi dividido nas etapas de análise e síntese. Para a análise de um processo, foram avaliadas diferentes ferramentas hoje disponíveis para estudos ambientais. Nesta avaliação, a Análise do Ciclo de Vida (ACV) mostrou-se a ferramenta analítica mais completa e abrangente. Foi então estudada a aplicabilidade das diferentes fases de uma ACV no projeto de um processo, especificamente como ferramenta auxiliar na seleção de tecnologias e avaliação de fluxogramas alternativos.

As diversas abordagens de síntese de processo foram avaliadas sob o enfoque de prevenção da poluição ambiental. A abordagem selecionada foi a Otimização Algorítmica (Programação Numérica). O problema de otimização original, do tipo Programação Mista Inteira Não-Linear, foi decomposto em subproblemas do tipo Programação Não-Linear. Esta solução evita o uso de programas específicos, os quais tendem a dar visão estritamente matemática do problema. Como o número de variáveis inteiras (alternativas de processo) normalmente é pequeno, a solução adotada é particularmente adequada, permitindo ao engenheiro de processo incluir a sua experiência de projeto. A consideração econômica e ambiental configura a otimização como sendo um problema de tomada de Decisão com Múltiplos Objetivos. Para a solução deste problema, foram avaliados os diferentes métodos disponíveis.

Exemplos de estimativa de impacto ambiental, tanto na etapa de análise quanto na de síntese, são usadas para ilustrar da aplicabilidade e limitações da abordagem proposta.

Embora o objetivo específico deste trabalho seja o projeto de processo químico, considerando critérios econômicos e ambientais, a metodologia desenvolvida é aplicável a uma ampla gama de problemas de tomada de decisão com múltiplos objetivos.

Palavras-chave:
impacto ambiental - projeto de processo - síntese de processo - análise de processo – decisão com objetivos múltiplos

ABSTRACT

This thesis describes a methodology for the chemical process design with environmental consideration. The main objective is the study of applicability of methods, procedures and techniques as advanced tools in the chemical process design, with the aim of preventing pollution.

To this purpose, it was necessary initially the definition of a comprehensive methodology to estimate the environmental impact. This methodology includes a method to a complete quantification of generated wastes by chemical processes, through the streams of solid waste, liquid waste, and primary, secondary and fugitive air emissions. This methodology embraces too a method to quantify, through a database of Characterization Factors, of environmental damages caused by these wastes, as well as the environmental damages originated from the natural resources consumption.

With this methodology, it was possible to divide the process design in the analysis and synthesis tasks. To the process analysis, the different tools available to environmental studies were evaluated. In this evaluation, the Life Cycle Assessment (LCA) shows to be the most complete and widespread analytical tool. Then the applicability of the different phases of a LCA was studied, specifically as an auxiliary tool in the technology selection and alternative flowsheets screening.

The different approaches to the process synthesis were assessed focusing in the environmental pollution prevention. The selected approach was the Algorithmic Optimization (Mathematical Programming). The original optimization problem, corresponding to a Mixed-Integer NonLinear Program, was decomposed in NonLinear Program sub problems. As normally the integer variables (design variables) number is low, the adopted solution is particularly adequate, allowing the process engineer to include his design experience. The economic and environmental consideration configures the optimization as a Decision Making with Multiple Objectives. The different methods to solve this problem were evaluated and applied.

Examples of environmental impact estimation in both analysis and synthesis tasks were used to illustrate the applicability and limitations of the proposed approach.

Although the specific objective of this work was the chemical process design considering economic and environmental criteria, the developed methodology is applicable to many others problems regarding Decision Making with Multiple Objectives.

Key words:
environmental impact – process design – process synthesis – process analysis – multiple objectives decision making

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	20
1.1	MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	21
1.2	PROBLEMAS TÍPICOS DA ENGENHARIA DE PROCESSOS	23
1.3	OBJETIVOS DA TESE	24
1.4	ORGANIZAÇÃO DA TESE	25
2	**IMPACTO AMBIENTAL DE PROCESSOS QUÍMICOS**	27
2.1	INTRODUÇÃO	27
2.2	ESTRUTURA DOS ÍNDICES AMBIENTAIS	28
2.2.1	CONCEITOS BÁSICOS	28
2.2.2	ESTRUTURA MATEMÁTICA	32
2.2.3	INDICADORES	33
2.2.4	NORMALIZAÇÃO	34
2.2.5	AGREGAÇÃO DE INDICADORES	35
2.3	CATEGORIAS DE IMPACTO	43
2.3.1	MÉTODO DE CÁLCULO	44
2.3.2	TOXICIDADE HUMANA	45
2.3.3	ECOTOXICIDADE	50
2.3.4	IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS	54
2.3.4.1	Mudança Climática Global	54
2.3.4.2	Redução da Camada de Ozônio Estratosférico	57
2.3.4.3	Emissão de Compostos Acidificantes	59
2.3.4.4	Eutrofização por Macronutrientes	60
2.3.4.5	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	62
2.3.5	USO DE RECURSOS NATURAIS	63
2.3.5.1	Consumo de Recursos Naturais	64
2.3.5.2	Uso e Transformação da Terra	66
2.4	EXEMPLO	67
2.5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

3 ALOCAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL AO PROCESSO QUÍMICO 87
3.1 INTRODUÇÃO 87
3.2 DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE UM PROCESSO QUÍMICO 88
3.2.1 FONTES PRIMÁRIAS DE EMISSÕES 91
3.2.2 EMISSÕES FUGITIVAS 94
3.2.2.1 Método dos Fatores de Emissão Médios 96
3.2.2.2 Método das Faixas de Triagem 98
3.2.2.3 Método das Correlações EPA 100
3.2.2.4 Método das Correlações Específicas 102
3.2.2.5 Implementação da estimativa de Emissões Fugitivas 102
3.2.3 FONTES SECUNDÁRIAS DE EMISSÕES 103
3.2.3.1 Emissões de áreas de estocagem 103
3.2.3.2 Emissões em operações de transferência 107
3.2.3.3 Emissões em áreas de tratamento de efluentes 110
3.2.3.4 Emissão de caldeiras e fornalhas 114
3.2.3.5 Implementação da estimativa de emissões secundárias 115
3.3 ALOCAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL AO BALANÇO MATERIAL 115
3.3.1 CORRENTES MATERIAIS 116
3.3.2 CORRENTES ENERGÉTICAS 119
3.3.3 SOLUÇÃO DO BALANÇO DE MATERIAL E DE ENERGIA 122
3.4 ESTUDO DE CASO 123
3.4.1 ESTRUTURA DO MÉTODO PROPOSTO 123
3.4.2 PRODUÇÃO DE CLOROMETANOS 125
3.4.2.1 Processo de hidrocloração do metanol 126
3.4.2.2 Processo de cloração do metilcloreto 136
3.5 CONCLUSÃO 145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 147

4 CONSIDERAÇÃO AMBIENTAL NO PROJETO DE PROCESSO 152
4.1 INTRODUÇÃO 152
4.2 ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS 153
4.2.1 PROJETO DE PROCESSO QUÍMICO 154
4.2.2 CONSIDERAÇÃO AMBIENTAL NO PROJETO DE PROCESSOS 157
4.3 METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE PROCESSOS QUÍMICOS 162

4.3.1 FERRAMENTAS ANALÍTICAS 163
4.3.1.1 Análise do Ciclo de Vida 163
4.3.1.2 Análise de Entrada-Saída Ambiental 164
4.3.1.3 Entrada de Material por Unidade de Serviço 165
4.3.1.4 Avaliação do Risco Ambiental 166
4.3.1.5 Contabilidade do Fluxo de Material 167
4.3.1.6 Análise dos Requisitos Cumulativos de Energia 168
4.3.1.7 Contabilidade do Custo Total 168
4.3.1.8 Custeio do Ciclo de Vida 169
4.3.1.9 Análise de Custo-Benefício 170
4.3.1.10 Combinação das ferramentas analíticas 170
4.3.2 CLASSIFICAÇÃO DAS APLICAÇÕES 171
4.4 ANÁLISE DO IMPACTO AMBIENTAL DE UM PROCESSO QUÍMICO 176
4.4.1 MÉTODO DE ANÁLISE DO CICLO DE VIDA 177
4.4.1.1 Aspectos computacionais da ACV 181
4.4.1.2 Aspectos operacionais da ACV 182
4.4.2 DEFINIÇÕES DO OBJETIVO E DO ESCOPO 185
4.4.2.1 Objetivo e finalidade 185
4.4.2.2 Escopo 185
4.4.2.3 Considerações sobre a fase de definição do objetivo e do escopo 189
4.4.3 ANÁLISE DO INVENTÁRIO 189
4.4.3.1 Representação Gráfica 189
4.4.3.2 Coleta e adequação dos dados 194
4.4.3.3 Processamento dos dados 194
4.4.3.4 Considerações sobre a fase de análise do inventário 199
4.4.4 AVALIAÇÃO DO IMPACTO 199
4.4.4.1 Seleção das categorias, dos indicadores e dos modelos 200
4.4.4.2 Classificação 201
4.4.4.3 Caracterização 202
4.4.4.4 Normalização 203
4.4.4.5 Agrupamento 205
4.4.4.6 Ponderação 206
4.4.4.7 Considerações sobre a fase de avaliação do impacto 207
4.4.5 INTERPRETAÇÃO 207

4.4.5.1 Análise de contribuição 208
4.4.5.2 Análise de perturbação 211
4.4.5.3 Análise de incerteza 214
4.4.5.4 Análise comparativa 216
4.4.5.5 Análise de discernibilidade 218
4.4.5.6 Considerações sobre a fase de interpretação 221
4.5 CONCLUSÃO 221
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 223

5 **IMPACTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS ROTINEIROS** 233
5.1 INTRODUÇÃO 233
5.2 ABORDAGENS DE SÍNTESE DE PROCESSOS QUÍMICOS 234
5.2.1 ABORDAGEM DE DECOMPOSIÇÃO HIERÁRQUICA 237
5.2.2 ABORDAGEM DE MODIFICAÇÃO EVOLUTIVA 239
5.2.3 ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO ALGORÍTMICA 243
5.2.4 ABORDAGEM DE ANÁLISE PINCH 244
5.2.5 ABORDAGENS BASEADAS EM CONHECIMENTO 245
5.2.6 ABORDAGENS GRÁFICAS 247
5.2.7 AVALIAÇÃO DAS ABORDAGENS 248
5.3 IMPACTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS ROTINEIROS 250
5.3.1 TOMADA DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS 250
5.3.2 MÉTODOS DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS 254
5.3.2.1 Métodos sem informação de preferência 256
5.3.2.2 Métodos com a informação de preferência fornecida a priori 257
5.3.2.3 Métodos com a informação de preferência fornecida progressivamente 259
5.3.2.4 Métodos com a informação de preferência fornecida a posteriori 260
5.3.3 APLICAÇÕES DE MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS ROTINEIROS 262
5.3.4 PROCEDIMENTO DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS 265
5.4 ESTUDO DE CASO 268
5.4.1 MÓDULO FÍSICO 269
5.4.2 MÓDULO AMBIENTAL 275
5.4.3 MÓDULO ECONÔMICO 277
5.4.3.1 Estimativa do Investimento de Capital 277
5.4.3.2 Estimativa dos Custos Operacionais 282

5.4.3.3 Determinação do Fluxo de Caixa 284
5.4.3.4 Determinação dos Indicadores Econômicos 285
5.4.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS 286
5.4.4.1 Obtenção e organização de informações 286
5.4.4.2 Interpretação de resultados 288
5.4.4.3 Considerações sobre o caso estudado 292
5.5 CONCLUSÃO 294
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 296

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 305
6.1 CONCLUSÕES 305
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 306
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 309

Apêndice A – Trabalho apresentado no COBEQ 2002 310
Apêndice B – Trabalho apresentado no WCCE 2001 318
Apêndice C – Trabalho apresentado na CCEC 2001 326

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Elaboração do Índice de Impacto Ambiental de um processo químico 31
Figura 2.2 – Estrutura matemática de um índice ambiental 32
Figura 2.3 – Índice criado pela adição não-ponderada 36
Figura 2.4 – Índice criado pela adição não-ponderada com aumento do limite 37
FIgura 2.5 – Índice criado pela forma aditiva raiz da soma de potências 39
Figura 2.6 – Índice criado pela forma aditiva raiz da média das potências 40
Figura 2.7 – Balanço Material global de um processo químico hipotético 68
Figura 2.8 – Tela inicial da Planilha de Estimativa de Impacto Ambiental 69
Figura 2.9 – Inventário de resíduos gerados e recursos consumidos 69
Figura 2.10 – Fatores de Caracterização das Emissões 71
Figura 2.11 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 72
Figura 2.12 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 73
Figura 2.13 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 74
Figura 2.14 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 75
Figura 2.15 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 76
Figura 2.16 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação) 77
Figura 2.17 – Fatores de Caracterização do Uso de Recursos Naturais 78
Figura 2.18 – Estimativa de Impacto Ambiental 79
Figura 2.19 – Estimativa de Impacto Ambiental (continuação) 79
Figura 2.20 – Estimativa de Impacto Ambiental (continuação) 80
Figura 3.1 – Fontes de emissões de um processo químico 90
Figura 3.2 – Distribuição típica das fontes de emissões fugitivas 94
Figura 3.3 – Métodos alternativos para estimativa de emissões fugitivas 95
Figura 3.4 – Correntes de materiais de uma área de um processo 116
Figura 3.5 – Correntes de entrada e saída de energia de cada etapa do processo 120
Figura 3.6 – Entrada da Planilha de Alocação e Estimativa de Impacto Ambiental 124
Figura 3.7 – Estrutura do método proposto 124
Figura 3.8 – Fluxograma preliminar de produção do metilcloreto 127
Figura 3.9 – Fluxograma do processo de produção do metilcloreto 128
Figura 3.10 – Dados de Entrada para o Balanço Material do processo 128
Figura 3.11 – Balanço Material do processo 130
Figura 3.12 – Dados de Entrada para o cálculo das Emissões Fugitivas 131

Figura 3.13 – Inventário de Emissões Fugitivas do processo 132
Figura 3.14 – Balanço Material do processo incorporando as Emissões Fugitivas 133
Figura 3.15 – Inventário de Resíduos para a Hidrocloração do metanol 134
Figura 3.16 – Impacto Ambiental para o processo de Hidrocloração do metanol 135
Figura 3.17 – Indicadores de Impacto Ambiental para a Hidrocloração do metanol 135
Figura 3.18 – Fluxograma do processo de produção do metilcloreto 136
Figura 3.19 – Emissões Fugitivas do processo integrado 138
Figura 3.20 – Balanço Material do processo de cloração do metilcloreto 139
Figura 3.21 – Composição do efluente do reator 140
Figura 3.22 – Emissões da Área de Estocagem do processo integrado 141
Figura 3.23 – Emissões de Operações de Transferência do processo integrado 141
Figura 3.24 – Emissões da Área de Tratamento do processo integrado 142
Figura 3.25 – Emissões da Área de Caldeiras e Fornalhas do processo integrado 143
Figura 3.26 – Inventário de Resíduos para o processo integrado 144
Figura 3.27 – Impacto Ambiental para o processo integrado 144
Figura 3.28 – Indicadores de Impacto Ambiental para os dois casos estudados 145
Figura 4.1 – Áreas de conhecimento da Engenharia Química 153
Figura 4.2 – Estrutura do Projeto de um Processo Químico 155
Figura 4.3 – Primeiro Período do Projeto de Processos Químicos 158
Figura 4.4 – Segundo Período do Projeto de Processos Químicos 159
Figura 4.5 – Terceiro Período do Projeto de Processos Químicos 161
Figura 4.6 – Ciclo de Vida de Produto e de Projeto 178
Figura 4.7 – Estrutura de uma Análise do Ciclo de Vida 179
Figura 4.8 – Abordagens da Análise de Ciclo de Vida 184
Figura 4.9 – Alternativas para a produção da solução de arrefecimento 187
Figura 4.10 – Produção do etileno glicol (caso base) 191
Figura 4.11 – Produção do etileno e propileno 192
Figura 4.12 – Ciclo de Vida para o caso base 193
Figura 4.13 – Matriz de tecnologia do caso base 196
Figura 4.14 – Matriz de intervenção do caso base 197
Figura 4.15 – Matriz de caracterização do caso base 203
Figura 4.16 – Análise de contribuição no nível de inventário e de caracterização 209
Figura 4.17 – Análise de contribuição no nível de ponderação 210
Figura 4.18 – Análise de incerteza no nível de inventário 215

Figura 4.19 – Análise de incerteza no nível de caracterização 215
Figura 4.20 – Gráfico de incerteza no nível de caracterização 216
Figura 4.21 – Análise comparativa no nível de inventário e de ponderação 217
Figura 4.22 – Análise comparativa no nível de caracterização 218
Figura 4.23 – Análise de discernibilidade no nível de caracterização 219
Figura 4.24 – Análise de discernibilidade no nível de ponderação 220
Figura 5.1 – Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos 252
Figura 5.2 – Métodos de Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos 255
Figura 5.3 – Estrutura do método proposto 266
Figura 5.4 – Entrada da planilha de Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos 269
Figura 5.5 – Processo de produção do óxido de etileno com oxigênio 271
Figura 5.6 – Balanço material do processo do óxido de etileno com oxigênio 273
Figura 5.7 – Emissões Fugitivas da produção do óxido de etileno com oxigênio 274
Figura 5.8 – Inventário de Resíduos para o caso base 275
Figura 5.9 – Estimativa do Impacto Ambiental para o caso base 276
Figura 5.10 – Estimativa do Impacto Ambiental para o caso base (continuação) 276
Figura 5.11 – Resumo dos indicadores ambientais para o caso base 277
Figura 5.12 – Entrada de dados para a estimativa do investimento de capital 280
Figura 5.13 – Investimento de Capital para o caso base 281
Figura 5.14 – Entrada de dados para a estimativa dos custos operacionais 282
Figura 5.15 – Custos operacionais para o caso base 283
Figura 5.16 – Fluxo de Caixa para o caso base 284
Figura 5.17 – Caixa acumulado para o caso base 285
Figura 5.18 – Indicadores Econômicos para o caso base 285
Figura 5.19 – Valores ótimos para cada um dos indicadores considerados 288
Figura 5.20 – Gráfico de Pareto 291

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais fontes de emissão de COV em processos químicos 90

Tabela 3.2 – Fatores de Emissão Médios para processos orgânicos e refinarias 98

Tabela 3.3 – Fatores de Emissão por Faixa de Triagem para processos orgânicos 99

Tabela 3.4 – Fatores de Emissão por Faixa de Triagem para refinarias 100

Tabela 3.5 – Correlações EPA para processos orgânicos 101

Tabela 3.6 – Correlações EPA para refinarias 102

Tabela 3.7 – Fatores de Saturação 109

Tabela 4.1 – Evolução da Engenharia de Processos Químicos 157

Tabela 4.2 – Classificação das aplicações de análise ambiental de processos 172

Tabela 4.3 – Composições típicas de soluções de arrefecimento americanas 186

Tabela 4.4 – Intervenções ambientais das alternativas consideradas 198

Tabela 4.5 – Classificação das intervenções ambientais 201

Tabela 4.6 – Caracterização do impacto ambiental das alternativas consideradas 203

Tabela 4.7 – Valores para normalização dos indicadores 204

Tabela 4.8 – Impacto ambiental normalizado das alternativas consideradas 205

Tabela 4.9 – Índice de impacto ambiental com igual ponderação 207

Tabela 4.10 – Análise de perturbação no total de CO_2 212

Tabela 4.11 – Análise de perturbação do indicador de Mudança Climática Global 213

Tabela 4.12 – Análise de perturbação do índice de impacto ambiental 213

Tabela 4.13 – Análise comparativa classificatória no nível de caracterização 217

Tabela 5.1 – Procedimento Hierárquico de Decisão 238

SIGLAS

ACB	Análise de Custo-Benefício
ACV	Análise do Ciclo de Vida
AES	Análise de Entrada-Saída
AESA	Análise de Entrada-Saída Ambiental
AFM	Análise do Fluxo de Material
AFS	Análise do Fluxo de Substâncias
API	American Petroleum Institute
ARA	Avaliação do Risco Ambiental
ARCE	Análise dos Requisitos Cumulativos de Energia
CAP	Concentração Ambiental Predita
CCT	Contabilidade do Custo Total
CCV	Custeio do Ciclo de Vida
CE_{50}	Concentração com efeito detectado em 50% dos organismos vivos
CFM	Contabilidade do Fluxo de Material
CMLCA	Chain Management by Life Cycle Assessment
COT	Compostos Orgânicos Totais
COV	Composto Orgânico Volátil
CPSE	Concentração Predita Sem Efeito
DAM	Decisão com Atributos Múltiplos
DCM	Decisão com Critérios Múltiplos
DOM	Decisão com Objetivos Múltiplos
ECA	Emissão de Compostos Acidificantes
EF	Emissão Fugitiva
EMN	Eutrofização por MacroNutrientes
EMUS	Entrada de Material por Unidade de Serviço
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	EcoToxicidade Aquática
ETT	EcoToxicidade Terrestre
FC	Fator de Caracterização
FOF	Formação de Oxidantes Fotoquímicos

IA	Inteligência Artificial
IIA	Indicador de Impacto Ambiental
MCG	Mudança Climática Global
MM	Massa Molar
MOAP	Melhor Opção Ambiental Praticável
MTD	Melhor Tecnologia Disponível
MTDNICE	Melhor Técnica Disponível Não Implicando Custos Excessivos
PAG	Potencial de Aquecimento Global
PE	Potencial de Ecotoxicidade
PEA	Potencial de Ecotoxicidade Aquática
PET	Potencial de Ecotoxicidade Terrestre
PFA	Potencial de Formação de Ácidos
PFB	Potencial de Formação de Biomassa
PMINL	Programação Mista Inteira Não-Linear
PNL	Programação Não-Linear
POF	Potencial de Oxidação Fotoquímica
PRA	Potencial de Redução de Recursos Abióticos
PRO	Potencial de Redução de Ozônio
PTH	Potencial de Toxicidade Humana
PUT	Potencial de Uso da Terra
RCO	Redução da Camada de Ozônio
RRA	Redução de Recursos Abióticos
SOCMI	Synthetic Organic Chemical Manufacturing Industry
THT	Toxicidade Humana Total
THU	Toxicidade Humana
UTT	Uso e Transformação da Terra
VT	Valor de Triagem
WAR	WAste Reduction

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho trata do desenvolvimento de uma metodologia que englobe conhecimento e procedimentos para a consideração ambiental em processos químicos. O desafio é incorporar, ao método tradicional da Engenharia de Processos (restrito ao processo químico), a interação do processo com o ambiente externo.

Os benefícios antecipados para a utilização, por parte da indústria de processos químicos, de uma metodologia como a proposta neste trabalho, são:

- Obtenção de menor impacto ambiental, no projeto de novas unidades industriais ou reforma de unidades existentes, em comparação a processos desenvolvidos apenas com a preocupação do cumprimento da legislação ambiental.
- Antecipação de limitações impostas por futuras regulamentações legais, uma vez que a legislação normalmente introduz novas restrições somente anos após ser estabelecido o conhecimento sobre um determinado perigo ambiental.
- Explicitação de novas alternativas de projeto com possível desempenho econômico mais atraente pois, muitas vezes, um melhor desempenho ambiental está associado com um menor consumo de matérias-primas e energia.
- Alocação otimizada de recursos no sistema de gerenciamento e proteção ambiental no âmbito da empresa.
- Relacionamento mais profícuo com a comunidade que licencia, por intermédio dos órgãos de regulamentação ambiental, a operação da unidade industrial. A incorporação de critérios e juízo de valores destes órgãos, no processo de decisão, facilita futuras permissões legais.

1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A motivação para o presente trabalho de tese decorre de duas constatações:

a) há uma necessidade urgente que o projeto e a operação de processos químicos devam contemplar, entre outros, aspectos relacionados com a *Prevenção da Poluição*, mantendo altos padrões de desempenho operacional; e,

b) métodos, procedimentos e técnicas, recentemente disponíveis, não têm sido utilizados de forma adequada pela Indústria Química, com vistas ao desenvolvimento de projetos de novas unidades ou melhoria das unidades existentes.

A Indústria Química, transcorrido mais de um século do início da Revolução industrial, é vista hoje, pela sociedade, como tendo duas faces contraditórias: por um lado benéfica, pelos produtos gerados, indissoluvelmente ligados à vida moderna, confortável e saudável, e pela ampliação da oferta de empregos; por outro lado, extremamente maléfica, pela geração ininterrupta de poluição, pela ameaça constante da saúde de seus funcionários, e por ser uma causa potencial de grandes acidentes.

Para restaurar a sua imagem e credibilidade aos olhos da população, a Indústria Química têm realizado iniciativas visando assumir a responsabilidade sobre os seus produtos e processos. É interessante notar que esta preocupação da Indústria Química tem propiciado a integração de iniciativas em campos de atuação anteriormente totalmente dissociados:

- Segurança Industrial, onde a atenção é voltada para preservação do Patrimônio Industrial e a prevenção de perdas; e,
- Saúde Ocupacional, onde a preocupação principal é a saúde e o bem-estar dos trabalhadores;

- Proteção Ambiental, voltada para a preservação e para a melhoria das condições de ecossistemas.

É indiscutível que esta preocupação passa a fazer parte, cada vez mais intensamente, do cotidiano do engenheiro químico. As atividades de desenvolvimento e acompanhamento de processos químicos necessitam de um modelo gerencial onde a proteção à Segurança, Saúde e Ambiente esteja constantemente sendo avaliada e garantida.

Apesar de algumas empresas já estarem empregando esta abordagem "*verde*" em seus projetos, muitas oportunidades no desenvolvimento de ferramentas computadorizadas para esta finalidade ainda não foram devidamente exploradas.

Outro agente motivador do trabalho ora proposto é o sentimento generalizado de que a parceria Indústria-Universidade tem mostrado que, apesar da produção acadêmica ter sido intensa nos últimos anos (especialmente no que tange à otimização do uso da informação), muitos instrumentos matemáticos e computacionais, com grande potencial aplicativo, têm ficado distantes da indústria. Os motivos que podem ser apontados para esta situação são:

- Primeiramente, em razão da redução de profissionais especializados (resultados de processos de "*reengineering*" e "*downsizing*") para implementação, estas novas tecnologias são vistas como sendo muito complexas para utilização cotidiana;
- Em segundo lugar, devido a uma "*cultura de curto prazo*", as decisões são tomadas em decorrência das pressões geradas pelas bruscas mudanças na economia e na política;
- Por outro lado, a adoção generalizada de novas práticas de projeto no ambiente industrial só será concretizada mediante sua introdução no currículo acadêmico.

Além destes motivos, é possível acrescentar que, via de regra, nenhum desses desenvolvimentos foram implementados utilizando software conhecido ou com a preocupação de um aprendizado fácil por parte do usuário. Com o advento das interfaces gráficas "*amigáveis*" e ajuda "*on-line*", a utilização de qualquer

software com estas características é uma condição indispensável para a disseminação de técnicas relativamente complexas.

Empresas que detectaram estas necessidades e desenvolveram software com as características apresentadas, certamente transformaram este desenvolvimento em produto com aceitação nas áreas técnica e científica. Desta forma, embora não seja a finalidade principal deste trabalho, a transformação de técnicas e procedimentos integrados em solução computacional aplicável a um grande número de situações industriais e que poderão vir a se tornar, futuramente, em software comercial é uma possibilidade a ser considerada.

Esta tese insere-se dentro desta ampla perspectiva apresentada, contemplando algumas das necessidades detectadas na literatura consultada.

1.2 PROBLEMAS TÍPICOS DA ENGENHARIA DE PROCESSOS

Um Processo Químico é um sistema integrado de unidades interconectadas que processam (por meio de transformações físicas e químicas controladas) e trocam massa e energia entre si, e com o meio externo. A "missão" do engenheiro químico é garantir que este processo opere sempre em condições ótimas, isto é, com a máxima lucratividade e com a qualidade do produto sujeita às restrições impostas por diversos critérios limitantes como confiabilidade, flexibilidade, segurança industrial e impacto ambiental, entre tantos outros.

O "ciclo de vida" de um processo químico desenvolve-se em uma seqüência de etapas: Pesquisa e Desenvolvimento; Projeto Conceitual (síntese do processo); Projeto de Engenharia (Projetos Básico e Detalhado); Construção e Montagem; Partida e o Comissionamento da Planta; Operação da Planta, durante o seu tempo de vida útil, intercalado por períodos de manutenção e reformas; Descomissionamento e Remediação. Desta seqüência, as etapas mais características da atividade do engenheiro químico são as etapas de Projeto de Processo (Conceitual e Básico) e Acompanhamento de Processo (operação da planta).

A consideração ambiental no Projeto de Processo trata de situações rotineiras e pode ser apresentada a partir das seguintes perguntas:

- Quais das ferramentas analíticas genéricas disponíveis são aplicáveis ao Projeto de Processos Químicos? Quais são as mais indicadas?
- Quais são as abordagens de Síntese de Processos Químicos apropriadas para a consideração ambiental?
- Como relacionar, para um processo químico, um desempenho ambiental aceitável com um retorno econômico satisfatório, uma vez que, muitas vezes, estes objetivos são conflitantes?

Estes problemas, ainda não perfeitamente definidos, remetem a um outro problema, também de porte considerável, que pode ser descrito pelo seguinte questionamento:

- Como relacionar as formas com que um processo químico intervém no ambiente com os danos resultantes?
- Quais as são categorias de impacto e os indicadores mais apropriados para caracterizar o impacto de processo químico?
- Como efetuar um balanço material completo, considerando todas as emissões do processo?
- Como alocar o impacto ambiental ao balanço material do processo?

O esclarecimento de todas estas questões apresentadas define os objetivos do presente trabalho de tese. Estes objetivos estão apresentados a seguir.

1.3 OBJETIVOS DA TESE

O objetivo geral do trabalho ora proposto é o estudo da aplicabilidade de métodos, procedimentos e técnicas emergentes como ferramentas avançadas no projeto de processos químicos, visando a prevenção da poluição.

A partir deste objetivo geral, foram estabelecidos dois objetivos específicos interrelacionados:

- Quantificação e Alocação do Impacto Ambiental: este primeiro objetivo visa o estabelecimento de uma metodologia a ser empregada na quantificação (através de uma estrutura de indicadores ambientais) e na respectiva alocação do impacto ambiental ao balanço material completo de um processo químico;
- Consideração Ambiental e Otimização de Processos Químicos: neste objetivo está contemplado o desenvolvimento de métodos de análise e síntese de processos químicos com a consideração ambiental. Esta metodologia deverá ser empregada na tomada decisão com múltiplos objetivos.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O trabalho desenvolvido está organizado em dois tópicos cobrindo os dois objetivos específicos apresentados anteriormente.

O primeiro tópico, relacionado com o primeiro objetivo específico, está apresentado nos capítulos 2 e 3 da tese. No capítulo 2 é abordado o estabelecimento de indicadores quantitativos para o impacto ambiental de processos químicos. O capítulo 3 versa sobre a alocação do impacto ambiental ao balanço material completo de um processo químico.

O capítulo 2 apresenta inicialmente uma introdução à teoria da concepção de índices ambientais, enfocando principalmente os aspectos matemáticos relativos à criação destes índices. Após, é feita uma descrição das diferentes categorias de impacto ambiental e dos indicadores ambientais associados a cada uma.

O capítulo 3 é iniciado com a apresentação de métodos de quantificação de efluentes de um processo químico. Em particular, são descritos métodos visando a estimativa de emissões gasosas primárias, secundárias e fugitivas. Em

seguida, é descrita a alocação do impacto ambiental, por meio de diferentes indicadores, ao balanço completo de um processo químico. Casos estudados são apresentados para exemplificar esta metodologia.

O tópico que trata da consideração ambiental no projeto de processo, afeto ao segundo objetivo do trabalho, está desenvolvido nos dois capítulos seguintes. No capítulo 4 são apresentadas ferramentas analíticas visando o projeto de processos com a consideração ambiental. E, no capítulo 5, é descrito o problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos.

O capítulo 4 inicia com a introdução ao projeto de processos e das alternativas de consideração ambiental no projeto de processos. O restante do capítulo é dedicado à apresentação de uma metodologia de projeto, abrangendo inicialmente a avaliação das ferramentas analíticas disponíveis. Após, é feita a revisão e a classificação das aplicações existentes na literatura. Finalmente uma das ferramentas (Análise do Ciclo de Vida) é detalhada e exemplificada com um estudo de caso.

No capítulo 5 são descritas e avaliadas as diferentes abordagens existentes para a síntese de processo com a preocupação do impacto ambiental. Em seguida, é descrito o problema da minimização de efluentes rotineiros. Primeiramente, são avaliados os métodos de otimização com múltiplos objetivos, A seguir, são descritos os métodos para a quantificação de critérios econômicos. Então, a metodologia desenvolvida é exemplificada com um estudo de caso, utilizando planilhas do Microsoft Excel.

Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 IMPACTO AMBIENTAL DE PROCESSOS QUÍMICOS

2.1 INTRODUÇÃO

Na atual era tecnológica, a humanidade tem coletado uma quantidade fantasticamente grande de dados sobre o mundo que a rodeia. Essa massa de dados tem crescido tão rapidamente que hoje o maior desafio, para a sociedade, é entender e assimilar este conjunto de informações.

Na área ambiental, o engenheiro químico é freqüentemente questionado sobre o nível de poluição de um determinado processo ou produto. Ou, em outras situações, qual é a maneira mais limpa, ou mais segura, de produzir um determinado composto químico. De forma resumida, poderia ser dito que o questionamento sobre este assunto é sempre, em termos de poluição ou segurança, em torno do que é "melhor" ou "pior".

Nem sempre, a resposta a estas dúvidas pode ser obtida por meio de um estudo detalhado. Este estudo deveria compreender um conjunto de dados coletados de porte muito grande, apresentando séries temporais de emissões de poluentes e análises com elevado nível de complexidade para cada alternativa estudada. É, portanto, mais indicado o estabelecimento de Índices Ambientais que sejam capazes de reduzir uma grande quantidade de dados a uma forma mais simples de informação que retenha o significado essencial para as questões levantadas.

Este processo de compactação/simplificação será tratado neste capítulo, através de uma metodologia que permita o fornecimento de um nível confiável e significativo de informação a respeito da influência de um processo químico nos aspectos de poluição e de segurança. É importante, entretanto, ressaltar a

dificuldade do estabelecimento de um método que seja, ao mesmo tempo, suficientemente abrangente e aprofundado, para contemplar estudos com objetivos e finalidades que, normalmente, não são bem definidos a priori.

Este capítulo está estruturado da seguinte forma:

- Na seção 2.2, é discutida a estrutura de formação e de agregação dos índices ambientais;
- Na seção 2.3, são analisadas as diferentes categorias de impactos e os fatores a serem considerados na seleção destas categorias;
- Na seção 2.4, é apresentada a implementação do método empregado para o cálculo dos índices ambientais de um processo químico.

2.2 ESTRUTURA DOS ÍNDICES AMBIENTAIS

2.2.1 CONCEITOS BÁSICOS

Na caracterização do impacto ambiental, vários termos tem sido usados de forma não muito consistente. Para o estabelecimento de uma "linguagem comum", são apresentados a seguir alguns conceitos empregados ao longo deste trabalho.

O primeiro termo associado ao problema é **variável ambiental**, atribuído à qualquer grandeza física, química ou biológica, determinada de forma direta, por meio de medida ou análise, ou indireta, mediante correlações matemáticas ou gráficas (OTT, 1978). A **variável ambiental** tem a finalidade de caracterizar o impacto ambiental, como, por exemplo, no caso da vazão de uma substância tóxica em uma corrente líquida ou da concentração de metais pesados nos gases de uma chaminé.

O termo **indicador ambiental** será usado como uma grandeza derivada de uma variável ambiental, visando a quantificação de uma intervenção ambiental específica (OTT, 1978). Por exemplo, o "número de dias" que uma empresa teve

concentração de um determinado Composto Orgânico Volátil (COV) acima do limite estabelecido pela legislação é um indicador da poluição aérea. Por outro lado, o **indicador ambiental** pode ser usado para estabelecer um dano ambiental específico, como, por exemplo, o indicador de toxicidade humana deste COV. Este indicador pode ser formado a partir da relação dose-resposta em experimentos em animais e extrapolado para baixas doses, ou seja, é determinada a concentração deste composto em que é detectado efeito em 50% dos organismos vivos tomados como base (CE_{50}), em relação à concentração de uma determinada substância, tomada como referência, e que causa igual efeito $(CE_{50})_{REF}$.

O termo **índice ambiental** refere-se à agregação de mais de um indicador ambiental com o objetivo de transformar (reduzir) uma grande quantidade de dados a uma forma mais simples, retendo o significado essencial da informação no uso pretendido para este índice (OTT, 1978). Entretanto, em estruturas complexas, os **indicadores ambientais** podem ser vistos como **sub-índices** e, em algumas situações, estes termos são usados indistintamente como sinônimos.

Os indicadores ambientais relacionados com os processos químicos estão diretamente associados às **intervenções ambientais** destes processos, e podem ser classificados, de forma ampla, dentro de quatro grupos, também denominados de **áreas de proteção** (GUINÉE et al., 2002):

a) recursos naturais;
b) saúde humana;
c) sistemas ecológicos; e,
d) efeitos econômicos e sociais.

Cada uma destas áreas de proteção é representada por um conjunto de **categorias de impacto ambiental**, sendo cada categoria associada a, pelo menos, um indicador ambiental (GUINÉE et al., 2002).

No primeiro grupo, **recursos naturais**, estão compreendidas as categorias relacionadas com a competição de processo químicos pelo uso de **recursos renováveis** (consumo de biomassa e da água potável, e uso de diferentes formas de energia renovável, entre outros) ou consumo de **recursos não-renováveis** (por exemplo, extração de minerais e utilização de variadas

formas de energia não-renovável). Outra classificação possível é a que divide os **recursos naturais** em **recursos bióticos** (originários de fontes "vivas") e **recursos abióticos** (provindos de fontes "não-vivas").

No grupo relacionado aos danos à **saúde humana** estão compreendidas categorias associadas, por exemplo, aos **efeitos carginogênicos, mutagênicos,** e **teratogênicos**.

No terceiro grupo, relacionado com a degradação de **sistemas ecológicos**, estão situadas as categorias de **ecotoxicidade terrestre** e **ecotoxicidade aquática** (marinha e de água doce), bem como a **biodiversidade**.

Algumas categorias de impacto de cunho global (ou regional), tais como, **aquecimento global**, **redução da camada de ozônio**, **formação de compostos foto-oxidantes**, **eutrofizantes** ou **acidificantes**, podem participar com diferente importância dos três grupos (áreas de proteção) anteriores.

No grupo dos **efeitos econômicos** e **sociais** estão contemplados os aspectos associados à qualidade de vida da sociedade (CANTER, 1997), tais como **aspectos visuais**, **recreacionais**, **arquitetônicos** e **históricos**, bem como os indicadores de **crescimento econômico**: **taxa de desemprego**, **produto interno bruto**, **migração de mão-de-obra**, **renda per capita** entre outros. Estes indicadores, além de serem de complexa quantificação e difícil associação direta com a operação de um processo químico, são os mais suscetíveis a decisões baseadas em juízo de valores em faixas bastante amplas.

Na figura 2.1 é apresentado o esquema de elaboração de um índice de impacto de um processo químico, a partir das diferentes intervenções ambientais.

Um aspecto importante na caracterização de uma categoria de impacto específica é o ponto em que cada indicador é modelado. Este ponto pode ter diferentes localizações dentro da cadeia de mecanismos ambientais, entre a intervenção (emissão) e o efeito final (dano ambiental). Dois tipos de indicadores são normalmente usados (GUINÉE et al., 2002):

a. definidos perto da intervenção: são os indicadores baseados em **pontos intermediários** (*"midpoints"*), também conhecidos como abordagem **orientada ao problema**; e,

b. definidos junto ao dano ambiental, indicadores baseados em **pontos finais** (“*endpoints*”), também conhecidos como abordagem **orientada ao dano**.

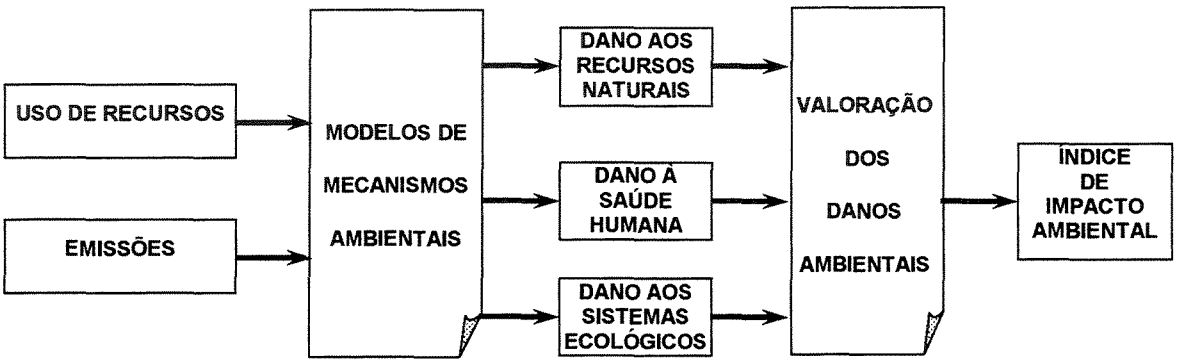


Figura 2.1 – Elaboração do Índice de Impacto Ambiental de um processo químico

Para uma detalhada caracterização do impacto ambiental relativo às áreas de proteção saúde humana e ecossistemas, é necessário o estabelecimento de modelos que representem a persistência, a reatividade e a mobilidade de uma determinada substância, a rota de exposição dos seres vivos a esta substância e, finalmente, o grau de toxicidade da substância considerada.

Um conceito importante na modelagem ambiental é a divisão do meio ambiente em **compartimentos** ou **meios principais**: **ar**, **água** e **solo**. O modelo utilizado pode ser **monocompartimental** (circunscrito ao meio onde houve a emissão) ou **multicompartimental** (englobando os três compartimentos). Alguns modelos mais detalhados utilizam a figura de **subcompartimentos** que se encontram em equilíbrio químico com o compartimento ao qual fazem parte (MACKAY, 2001).

Existem duas abordagens principais quanto à **valoração social** dos danos ambientais (GUINÉE et al., 2002). Na primeira abordagem, toda a regulamentação ambiental (leis, decretos, normas, entre outras) é utilizada diretamente para ponderar as diferentes formas de danos ambientais, condensando a modelagem e a valoração, apresentadas na figura 2.1, numa única etapa. Na segunda abordagem, as considerações técnico-científicas são tratadas em uma etapa

separada e anterior ao estabelecimento de juízo de valor social aos danos ambientais.

Antes do detalhamento de cada categoria de impacto ambiental, será apresentada a estrutura matemática normalmente utilizada para a formação de um índice de impacto ambiental.

2.2.2 ESTRUTURA MATEMÁTICA

Embora exista uma grande variedade de índices ambientais, gerados a partir de definições diversas, com marcantes diferenças e orientados para aplicações distintas, é possível estabelecer uma estrutura matemática que abranja a maioria destes índices. Na figura 2.2, adaptada de Ott (1978) com pequenas modificações, é apresentada graficamente a estrutura matemática de um índice ambiental.

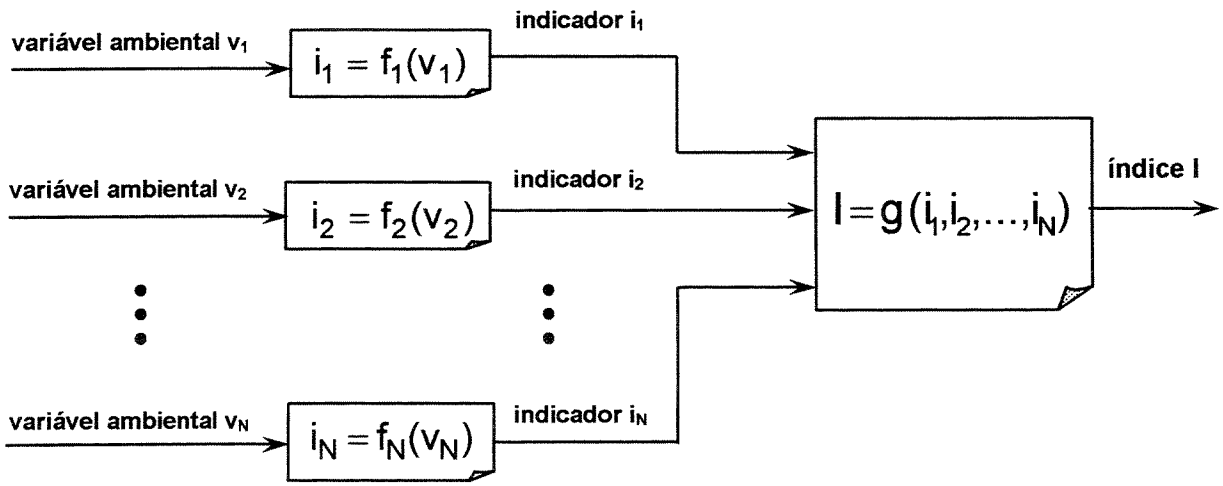


Figura 2.2 – Estrutura matemática de um índice ambiental

Nesta estrutura, o valor de um índice é estabelecido em duas etapas distintas e seqüenciais:

1) cálculo dos indicadores ambientais (sub-índices) a partir das variáveis ambientais, e

2) agregação dos indicadores em um índice geral.

Considerando um conjunto de *N* variáveis ambientais medidas, v_j será o valor determinado para a ***j***-ésima variável e o conjunto de valores determinados será dado pelo vetor $\boldsymbol{V} = (v_1, v_2, ..., v_j, ..., v_N)$. Por sua vez, o indicador i_j, associado à variável v_j, é estabelecido pela expressão:

$$i_j = f_j(v_j) \tag{2.1}$$

Para cada indicador ambiental, uma função matemática diferente poderá ser utilizada, representando as características particulares da variável ambiental considerada. Esta função poderá consistir de um simples multiplicador, um expoente ao qual a variável é elevada ou qualquer outra relação funcional.

Finalmente, um índice é obtido pela agregação dos diferentes indicadores calculados de acordo com a forma geral:

$$I = g(i_1, i_2, ..., i_j, ..., i_N) \tag{2.2}$$

A função de agregação da equação 2.2 normalmente consiste de operações de soma ou de multiplicação, ou ainda de uma operação de máximo.

No processo de formação de um índice, mostrado na figura 2.2, o fluxo de informação ocorre da esquerda para a direita. Neste processo, "parte" da informação é perdida (descartada), porém, de forma a garantir que o resultado não seja distorcido ou mal interpretado.

Esta estrutura geral de formação de um índice ambiental, com algumas poucas exceções, pode ser aplicada na determinação do impacto ambiental de um processo químico.

2.2.3 INDICADORES

Um indicador (ou sub-índice) pode ser computado por meio de diferentes relações funcionais:

- **Função linear**, dada por duas constantes α_j e β_j, através da relação:

$$i_j = \alpha_j * v_j + \beta_j \qquad (2.3)$$

Em algumas situações, é empregada uma função linear segmentada, ou seja, são utilizados diferentes valores de α_j e β_j, em diferentes intervalos.

Uma forma alternativa, bastante comum, é a função "*taco de hockey*", em que, num primeiro intervalo a reta é muito pouco inclinada (ou com inclinação nula) e, a partir de um valor limite (limiar), esta inclinação torna-se bastante acentuada.

- **Função não-linear**, dada por uma relação explícita, ou por uma relação implícita.

Na função não-linear dada por uma relação explícita é fornecida uma equação matemática, enquanto que na função não-linear por relação implícita, esta é dada normalmente através de gráfico ou nomograma, sem o conhecimento da correspondente função. As funções não-lineares mais utilizadas são as formas de "potência", onde a variável ambiental é elevada à uma determinada constante ou, inversamente, a constante tem como expoente a variável considerada. Também as funções não-lineares podem ser empregadas como relações segmentadas.

2.2.4 NORMALIZAÇÃO

A normalização, no contexto aqui apresentado, corresponde à divisão dos valores de um conjunto de dados por um valor de referência deste conjunto, de forma a expressar todos os componentes deste conjunto em termos do valor de referência.

Uma das vantagens mais imediatas do uso da normalização é a possibilidade do estabelecimento de uma escala comum para todos os indicadores utilizados, por exemplo, a escala ***0-100***. O valor ***0*** representaria a melhor situação (sem poluição) e o valor ***100***, a pior situação (ou o valor máximo permissível pela

legislação). Neste caso, como o valor atribuído cresce com o aumento da poluição ambiental, o indicador pode ser visto como um indicador de "poluição ambiental". Se ao contrário, se a escala for decrescente com o aumento da poluição o indicador será de "qualidade ambiental".

A normalização, no contexto da Análise do Ciclo de Vida, é utilizada de uma forma diferente da aqui apresentada, conforme será visto no capítulo 4.

2.2.5 AGREGAÇÃO DE INDICADORES

Conforme já mencionado, a principal finalidade da agregação é a simplificação (condensação) da informação, na forma de um único índice. Entretanto, esta agregação deve ser feita de maneira a refletir as características essenciais da informação original. As formas de agregação mais empregadas (OTT, 1978) são as implementadas por meio dos operadores matemáticos: adição, multiplicação e máximo.

- Operador **adição**:

A forma mais simples de agregação é através da soma (não-ponderada) dos sub-índices considerados:

$$I = \sum_{j=1}^{N} i_j \qquad (2.4)$$

Uma das principais restrições deste operador é a ambigüidade criada na especificação do valor de referência (ou valor máximo permissível) para o índice criado. Por exemplo, supondo a agregação (soma) de dois indicadores, cada um com limite máximo permissível normalizado em ***100***:

$$I = i_1 + i_2 \qquad (2.5)$$

Se o limite máximo permitido para o índice criado é mantido em ***100***, e os dois indicadores tiverem valores maiores ou iguais a ***100*** ($i_j \geq 100$), o índice também terá valor correto ($I \geq 100$). Ou seja, se os indicadores possuem valores elevados (representam alta incidência de poluição), a agregação estabelecida funciona de maneira satisfatória. Da mesma forma, para valores baixos ($i_j < 50$) dos indicadores (indicando pequena incidência de poluição) o índice correspondente também fornecerá uma resposta coerente ($I < 100$).

Entretanto, para valores moderados de poluição (valores entre ***50*** e ***100***), surge uma "zona de ambigüidade", conforme mostrado na figura 2.3.

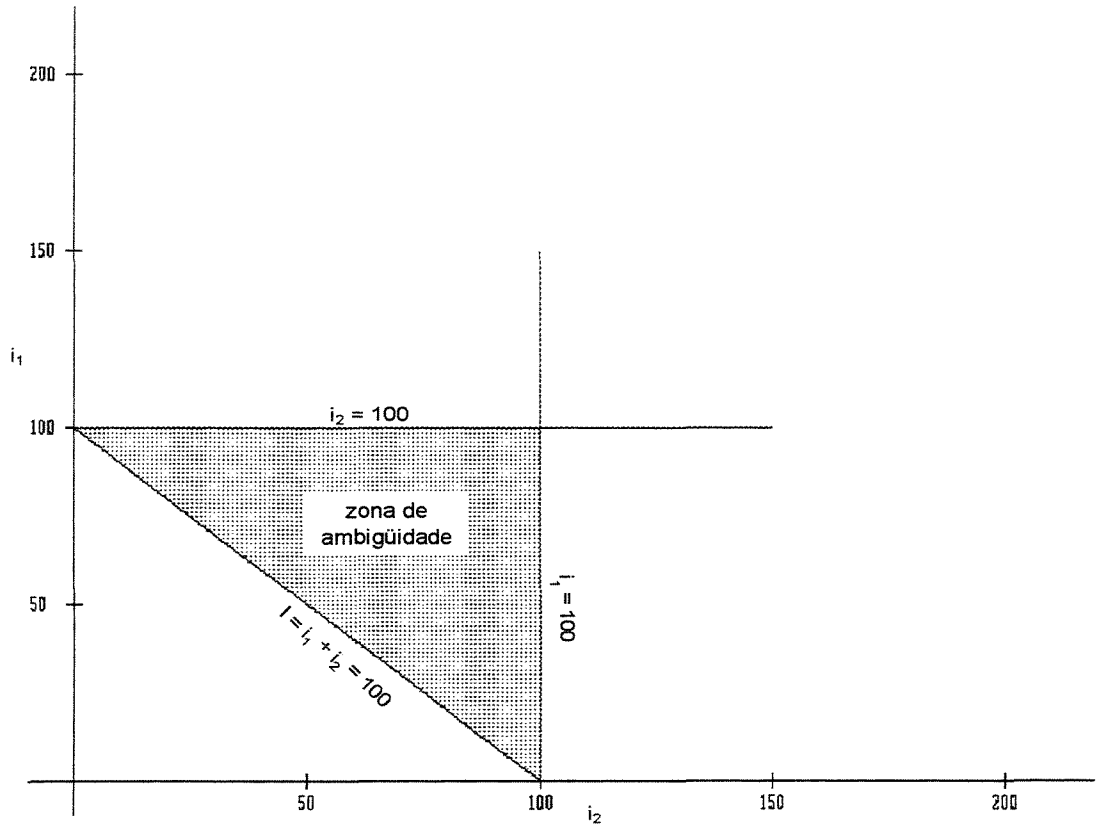


Figura 2.3 – Índice criado pela adição não-ponderada

Neste caso, mesmo os indicadores sendo menores que o limite máximo permissível ($50 < i_j < 100$), o valor do índice será maior que o limite máximo ($I > 100$), ocasionando uma interpretação errônea (exagerada) a respeito do impacto ambiental. Quanto maior o número de indicadores a serem agregados, pelo

operador adição, maior será a "zona de ambigüidade". Para uma situação com cinco indicadores, o resultado agregado desta maneira atingirá o limite máximo permissível (***I > 100***), já com valores bem menores dos indicadores (i_j ***> 20***).

Uma possível solução para este problema seria o aumento do limite, por exemplo, para o valor de ***200***. Neste caso, a "zona de ambigüidade" desaparece, porém uma outra anomalia é criada: para cada indicador, surge uma área onde o valor acima do limite máximo permissível (por exemplo, i_1 ***>100***) é "*amortecido*" por um valor baixo do outro indicador, gerando o índice correspondente que não reflete a severidade da situação, conforme mostrado na figura 2.4.

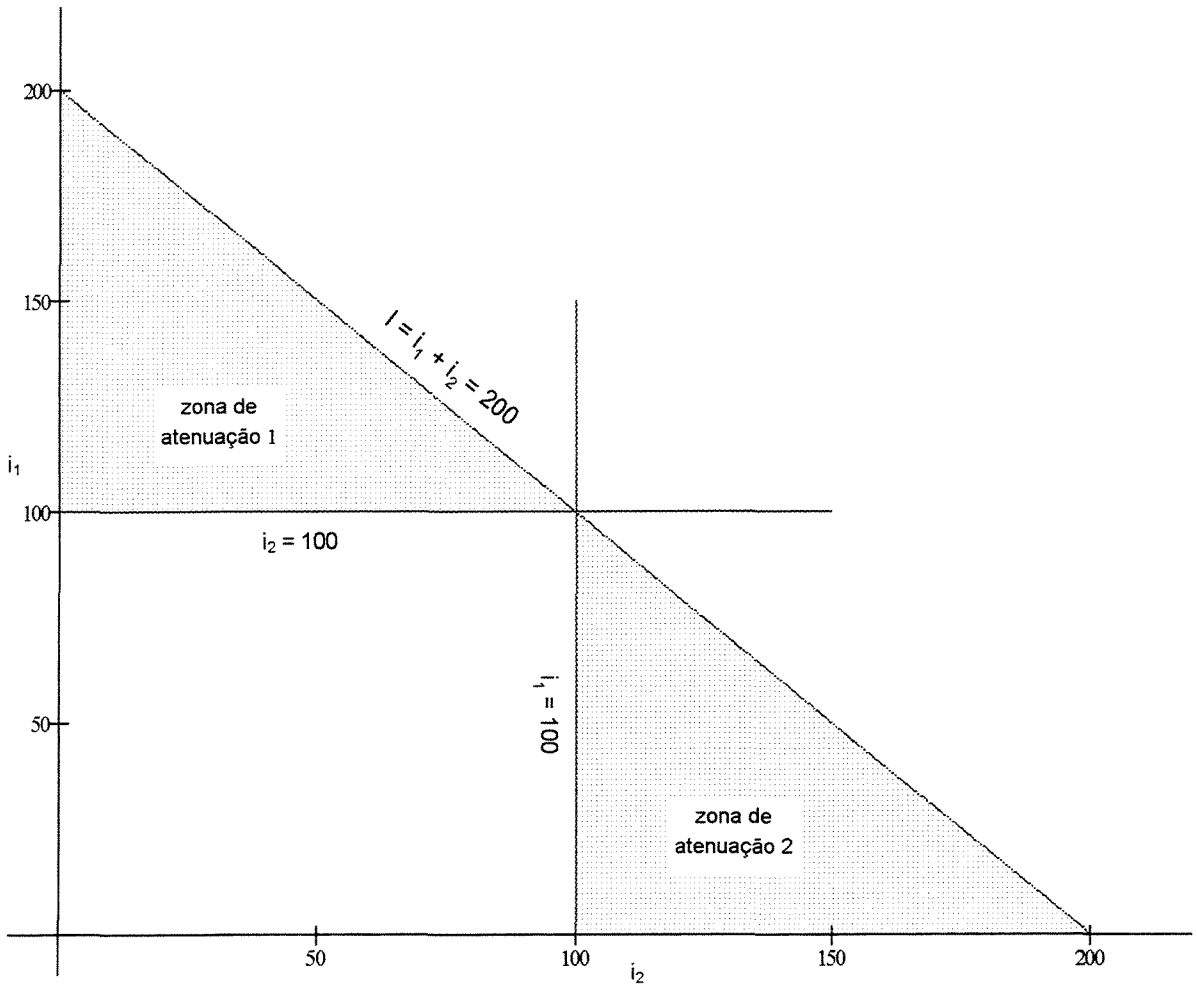


Figura 2.4 – Índice criado pela adição não-ponderada com aumento do limite

Nestas "zonas de atenuação" (limitadas pela reta apresentada na equação 2.6), o índice gerado subestima a alta incidência de poluição apresentada por, pelo menos, um dos indicadores.

$$I = i_1 + i_2 = 200 \tag{2.6}$$

Uma outra forma bastante utilizada de agregação de indicadores é a da ***soma ponderada***, onde cada indicador é multiplicado por um coeficiente, ou peso, de acordo com a fórmula:

$$I = \sum_{j=1}^{N} p_j * i_j \tag{2.7}$$

onde:

$$\sum_{j=1}^{N} p_j = 1 \tag{2.8}$$

Esta abordagem é absolutamente idêntica à solução do aumento do limite máximo permitido, evitando a "zona de ambigüidade", porém apresentando as mesmas "zonas de atenuação". Se o peso utilizado para cada um dos indicadores for o mesmo ($\boldsymbol{p_1 = p_2 = 0,5}$), a reta limite dada pela equação 2.9 será exatamente igual à reta da equação 2.6:

$$I = 0,5 * i_1 + 0,5 * i_2 = 100 \tag{2.9}$$

Uma solução que reduz a "zona de ambigüidade" e elimina as "zonas de atenuação" é utilizar uma forma aditiva não-linear do tipo ***raiz da soma de potências***, conforme a fórmula:

$$I = \left[\sum_{j=1}^{N} (i_j)^p \right]^{1/p} \qquad (2.10)$$

Para dois indicadores e $p = 2$, a fórmula fica sendo:

$$I = \sqrt{(i_1)^2 + (i_2)^2} \qquad (2.11)$$

A redução da "zona de ambigüidade" com o aumento de p é mostrada na figura 2.5. Para o valor limite onde p tende a infinito, a equação 2.10 não apresenta nenhum dos dois tipos de anomalias descritos.

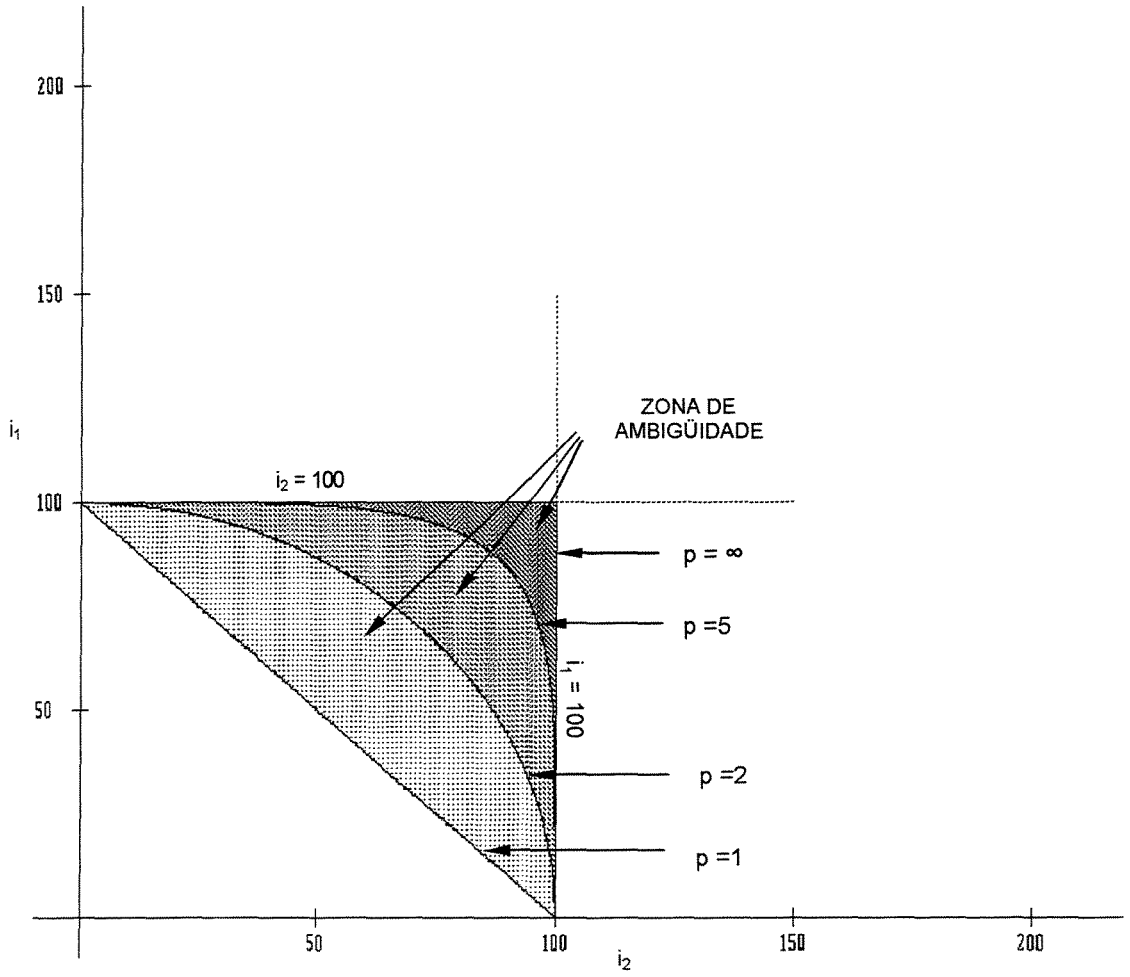


Figura 2.5 – Índice criado pela forma aditiva raiz da soma de potências

Uma fórmula de complexidade similar é da ***raiz da média das potências*** representada na equação:

$$I = \left[(1/N) \sum_{j=1}^{N} (i_j)^p \right]^{1/p} \qquad (2.12)$$

Para dois indicadores e $p = 2$ a fórmula fica sendo:

$$I = \sqrt{(1/2)\{(i_1)^2 + (i_2)^2\}} \qquad (2.13)$$

A redução das "zonas de atenuação" com o aumento de ***p*** é mostrada na figura 2.6. Para o valor limite onde ***p*** tende a infinito a equação 2.12 não apresenta nenhum dos dois tipos de anomalias descritos.

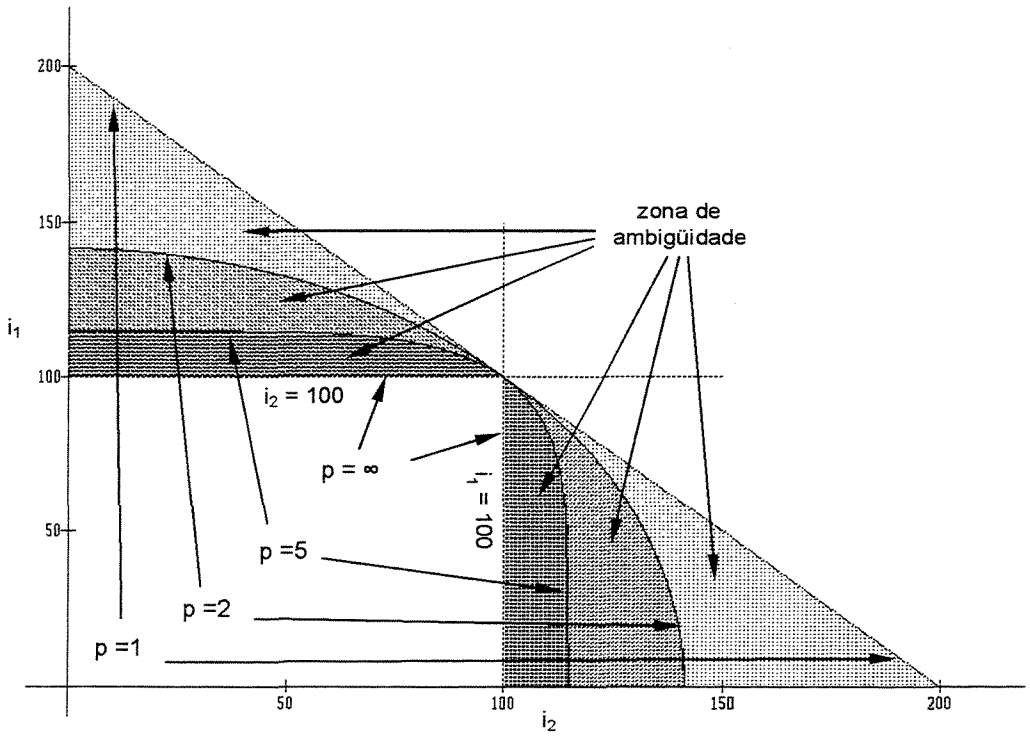


Figura 2.6 – Índice criado pela forma aditiva raiz da média das potências

- Operador ***máximo***:

O operador ***máximo*** extrai o maior valor de um conjunto de dados e somente será nulo se todos os valores forem nulos. O índice gerado pela aplicação deste operador é dado pela fórmula:

$$I = máx\left[i_1, i_2, i_3, ..., i_j, ..., i_N\right] \tag{2.14}$$

O operador ***máximo*** pode ser visto como o caso limite, quando ***p*** tende a infinito, da forma aditiva não-linear do tipo ***raiz da soma de potências***, de acordo com a equação:

$$I = \lim_{p \to \infty} \left[\sum_{j=1}^{N} (i_j)^p \right]^{1/p} = máx\left[i_j\right] \tag{2.15}$$

O índice criado pelo operador ***máximo*** não apresenta zonas com problemas de ambigüidade ou atenuação, e é bastante apropriado para agregação de valores dicotômicos (indicadores com dois estados possíveis). Entretanto, para indicadores com uma escala contínua, este tipo de operador não retrata a situação com clareza. A extração do indicador de maior valor não preserva nenhuma informação complementar sobre os indicadores restantes.

- Operador ***multiplicação***:

O operador ***multiplicação*** é normalmente associado a indicadores com escalas decrescentes. A forma mais comum de uso deste operador é a do produto ponderado:

$$I = \prod_{j=1}^{N} (i_j)^{p_j} \tag{2.16}$$

onde:

$$\sum_{j=1}^{N} p_j = 1 \qquad (2.17)$$

Um caso particular para este operador, é dado quando ***p = 1/N***, onde a equação 2.16 torna-se a média geométrica dos indicadores:

$$I = \left[\prod_{j=1}^{N} i_j \right]^{(1/N)} \qquad (2.18)$$

Neste tipo de agregação, o índice gerado é ***zero*** (qualidade nula) se qualquer um dos indicadores for ***zero***. Desta forma, não há problema de ambigüidade pois o índice será nulo se e somente se, pelo menos, um indicador for nulo.

Entretanto, para indicadores com moderada qualidade ambiental o índice gerado também apresentará "zonas de atenuação".

- Operador ***maior do que***:

Uma forma de agregação, ainda não relatada nos trabalhos científicos e que resolveria os problemas apresentados pelos operadores utilizados, até o momento, é a da agregação condicional empregando o operador ***maior do que***, onde todos os valores maiores que o limite permitido seriam retidos. Desta forma, o resultado da aplicação deste operador seria um vetor de tamanho menor ou igual ao conjunto de indicadores original, retendo informação apenas sobre os indicadores críticos (com valor maior que o limite estabelecido). O único inconveniente seria a dúvida sobre o tamanho do vetor resultante.

2.3 CATEGORIAS DE IMPACTO

Existe um interesse crescente pela avaliação do impacto ambiental de processos químicos, refletido na literatura recentemente publicada (SIKDAR e EL-HALWAGI, 2001; ALLEN e SHONNARD, 2002). A análise dos métodos propostos em trabalhos anteriores a respeito deste assunto mostra que ainda há muitos pontos nebulosos sobre a quantificação do impacto ambiental.

Um grande número de métodos propostos tem como origem o conceito de **Análise de Ciclo de Vida** (**ACV**) e, embora apresentem como objetivo a análise de produtos (ou funções) de uso direto pelo homem (bens de consumo), os princípios utilizados podem ser perfeitamente adequados à analise de processos químicos. Este tipo de abordagem já vem sendo padronizado por normas internacionais (NBRISO 14040, 2001; ISO 14041, 1998; ISO 14042, 1999; ISO 14043, 1999).

Outro grupo significativo de métodos foi desenvolvido a partir do conceito de **Produção Sustentável** (VELEVA et al., 2001; VELEVA e ELLENBECKER, 2001), derivado do paradigma de **Desenvolvimento Sustentável**. A preocupação com o **Desempenho Ambiental** (TYTECA, 1996; JASCH, 2000; OLSTHOORN et al., 2001; JUNG, KIM e RHEE, 2001) gerou um outro grupo de indicadores simplificados e genéricos. Estes dois grupos de métodos estão associados à gestão ambiental e também estão padronizados através de normas internacionais (ISO 14001, 1996; ISO 14031, 1999).

Os métodos originados da ACV são normalmente mais científicos, específicos e precisos, enquanto que os métodos orientados para a **Produção Sustentável** e o **Desempenho Ambiental** são mais gerenciais, genéricos e aproximados.

2.3.1 MÉTODO DE CÁLCULO

A avaliação do impacto ambiental de um processo químico é feita por meio de modelos de caracterização que estabelecem relações entre as composições de cada corrente entrando ou saindo do processo com cada uma das categorias de impacto consideradas, através dos mecanismos ambientais (cadeias de causa-efeito). De uma forma geral, o **Indicador de Impacto Ambiental** da categoria de impacto ***i***, para uma determinada corrente ***k*** de um processo químico é dada pela fórmula:

$$IIA_{i,k} = \sum_{j} FC_{i,j} * m_{j,k} \qquad (2.19)$$

onde:

$IIA_{i,k}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente ***k***;

$FC_{i,j}$ é o Fator de Caracterização da categoria ***i*** para a substância ***j***;

$m_{j,k}$ é a vazão da substância ***j*** emitida na corrente ***k*** (kg.tempo^{-1}).

O Fator de Caracterização também é conhecido como Fator de Equivalência, Fator de Classificação ou Fator Potencial. A unidade de tempo normalmente utilizada na definição da vazão de emissão é **ano**.

A equação 2.19 pressupõe uma relação linear entre a intervenção ambiental (emissão resultante ou recurso natural utilizado) e o efeito (dano ambiental). Embora os fatores de caracterização em uso sejam derivados de perturbações em modelos altamente não-lineares, a estrutura linear desta equação estabelece que a contribuição do processo químico, considerado em relação às contribuições de todas as atividades humanas, é suficientemente

pequena, de forma que uma perturbação marginal no impacto ambiental pode ser aproximada por uma função linear.

De uma forma geral, o impacto ambiental causado por um processo químico pode estar associado aos resíduos gerados ou aos insumos utilizados (GUINÉE et al., 2002). O impacto ambiental resultante dos resíduos do processo normalmente é mais significativo e, por isso, muito mais estudado. As categorias de impacto associadas aos resíduos compreendem os seguintes aspectos mais representativos: **Toxicidade Humana**, **Ecotoxicidade** e **Mudanças Globais e Regionais**. As categorias de impacto ambiental associadas ao uso de insumos mais características são: o **Consumo de Recursos Naturais** (**abióticos** e **bióticos**) e o **Uso do Solo**.

A seguir, são apresentadas as diversas categorias de impacto ambiental com os respectivos indicadores ambientais associados.

2.3.2 TOXICIDADE HUMANA

Esta categoria de impacto abrange os aspectos associados aos efeitos à saúde humana das substâncias tóxicas presentes no ambiente. Vários métodos de caracterização foram desenvolvidos para esta categoria, gerando Fatores de Caracterização normalmente referidos como Potenciais de Toxicidade Humana (PTH).

A literatura é bastante vasta e pouco coesa em relação a métodos para a quantificação do impacto em relação à saúde humana. Alguns trabalhos (PRATT et al., 1993; JIA, DI GUARDO e MACKAY, 1996; HERTWICH, 1999; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000; PENNINGTON e YUE, 2000; GUINÉE et al., 2002) apresentam revisões e sistemáticas de classificação destes métodos. Uma análise mais profunda sobre este método está fora do objetivo deste trabalho, entretanto é importante ressaltar que a escolha do método está intrinsecamente relacionada com a aplicação desejada. No presente capítulo, será apresentada apenas a metodologia de determinação deste grupo de indicadores de impacto ambiental.

Após a emissão de uma determinada substância química em um compartimento ambiental (ar, água ou solo), vários mecanismos de transporte e reação afetam a concentração desta substância em cada um dos compartimentos ambientais. Uma das abordagens mais comuns é focada nos mecanismos ambientais ocorrendo apenas no próprio compartimento em que houve a emissão. A outra abordagem emprega modelos multimeios (MADDALENA et al., 1995; MACKAY, 2001), também denominados multicompartimentais, prevendo simultaneamente as concentrações químicas nos diferentes compartimentos considerados.

Conforme Guinée et al. (2002), a determinação do Potencial de Toxicidade Humana de uma substância específica pode envolver até quatro dimensões independentes, em função do ponto, na cadeia de mecanismos ambientais, em que o impacto ambiental é considerado.

1. **Destinação**. Define o tempo de residência de uma substância em um compartimento ambiental específico, e depende dos mecanismos de degradação e dos processos de transporte entre os diferentes compartimentos. (MACKAY, 2001). As propriedades mais relevantes são: volatilidade, densidade, ponto de fusão, solubilidade em água, taxas de oxidação, hidrólise e fotólise, e taxa de degradação microbiana.
2. **Transferência**. Estabelece a fração da substância que é transferida do compartimento considerado para uma rota de exposição específica (ALLEN e SHONNARD, 2002).
3. **Exposição/Consumo**. A quantidade absorvida pelo homem depende de seu padrão alimentar, consumo de água e volume respiratório (ALLEN e SHONNARD, 2002). As principais características são volatilidade, transporte através das camadas dérmicas, da membrana pulmonar, e taxa de degradação no organismo.
4. **Efeito**. Relaciona a substância considerada com os danos produzidos no homem, estabelecidos por relações de dose-resposta. Os principais

aspectos considerados são a toxicidade carcinogênica e a toxicidade não-carcinogênica (HERTWICH, 1999).

Desta forma, a fórmula genérica para a determinação do Potencial de Toxicidade Humana (PTH) de uma substância *j* é dada por:

$$PTH_{j,ce} = \sum_{cf}\sum_{re} D_{j,ce,cf} * T_{j,cf,re} * A_{re} * E_{j,re} \qquad (2.20)$$

onde:

$PTH_{j,ce}$ é o Potencial de Toxicidade Humana da substância *j* emitida para o compartimento ambiental *ce*;

$D_{j,ce,cf}$ é o Fator de Destinação, representando a degradação da substância *j* no compartimento de emissão *ce* e o transporte intermeios da substância *j* do compartimento de emissão *ce* para o compartimento final *cf*;

$T_{j,cf,re}$ é o Fator de Transferência, representando a fração da substância *j* transferida do compartimento final *cf* para a rota de exposição *re*;

A_{re} é o Fator de Absorção, representado o consumo humano via rota de exposição *re*;

$E_{j,re}$ é o Fator de Efeito, representando o efeito tóxico de absorção da substância *j* através da rota de exposição *re*.

Em alguns métodos, as contribuições de cada rota de exposição *re* não são somadas, gerando diferentes PTH, um para cada rota de exposição considerada. Em alguns modelos, o transporte intermeios e a degradação são computados separadamente.

Normalmente, o Potencial de Toxicidade Humana (PTH) de uma substância *j* é dado em relação a uma substância de referência:

$$PTH_{j,ce} = \frac{\sum_{cf}\sum_{re} D_{j,ce,cf} * T_{j,cf,re} * A_{re} * E_{j,re}}{\sum_{cf}\sum_{re} D_{ref,ce,cf} * T_{ref,cf,re} * A_{re} * E_{ref,re}} \quad (2.21)$$

onde os símbolos são similares aos já definidos. O indicador PTH assim definido tem como unidade kg da substância de referência por kg da substância *j*. A escolha da substância de referência é arbitrária. Por exemplo, Huijbregts (1999) adotou como substância de referência o 1,4 diclorobenzeno.

O indicador de Toxicidade Humana (THU), devido aos efluentes gasosos, para a corrente *k* emitida no ar será dado por:

$$THU_{k,ar} = \sum_{j} PTH_{j,ar} * m_{j,k} \quad (2.22)$$

onde:

$THU_{k,ar}$ é o indicador de Toxicidade Humana por efluentes gasosos para a corrente *k* (kg substância de referência.ano^{-1});

$PTH_{j,ar}$ é o Potencial de Toxicidade Humana da substância *j* emitida no ar (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

$m_{j,k}$ é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

O indicador de Toxicidade Humana (THU), devido aos efluentes líquidos, para a corrente *k* emitida na água será dado por:

$$THU_{k,água} = \sum_{j} PTH_{j,água} * m_{j,k} \quad (2.23)$$

onde:

$THU_{k,água}$ é o indicador de Toxicidade Humana por efluentes líquidos para a corrente *k* (kg substância de referência.ano^{-1});

$PTH_{j,água}$ é o Potencial de Toxicidade Humana da substância *j* emitida na água (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*).

O indicador de Toxicidade Humana (THU), devido aos efluentes sólidos, para a corrente *k* emitida na água será dado por:

$$THU_{k,solo} = \sum_{j} PTH_{j,solo} * m_{j,k} \qquad (2.24)$$

onde:

$THU_{k,solo}$ é o indicador de Toxicidade Humana por efluentes sólidos para a corrente *k* (kg substância de referência.ano^{-1});

$PTH_{j,solo}$ é o Potencial de Toxicidade Humana da substância *j* emitida no solo (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

Finalmente, o indicador de Toxicidade Humana Total para a corrente *k* será obtido pela soma dos três indicadores de Toxicidade Humana por efluentes gasosos, líquidos e sólidos, ou seja:

$$THT_k = THU_{k,ar} + THU_{k,água} + THU_{k,solo} \qquad (2.25)$$

Os valores de PTH utilizados neste trabalho são baseados nos dados fornecidos por Huijbregts (1999) e Huijbregts et al. (2000), tendo como substância de referência o 1,4 diclorobenzeno. Estes valores foram obtidos para uma escala global e um intervalo de tempo infinito. Huijbregts (2000) estabeleceu também valores para intervalos de tempo de 20, 100 e 500 anos. Para um intervalo de

tempo infinito o mesmo autor determinou valores para uma escala continental (Europa). Estes dados adicionais são úteis para estudos de sensibilidade.

2.3.3 ECOTOXICIDADE

Esta categoria de impacto abrange os efeitos das substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos e terrestres. As áreas de proteção abrangidas são o ambiente natural e os recursos naturais. Para esta categoria de impacto, vários métodos de caracterização estão disponíveis, gerando Fatores de Caracterização normalmente referidos como Potenciais de EcoToxicidade (PET).

Os trabalhos referidos na seção anterior (JIA, DI GUARDO e MACKAY, 1996; HERTWICH, 1999; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000; PENNINGTON e YUE, 2000; GUINÉE et al., 2002) apresentam revisões e sistemáticas de classificação destes métodos.

A forma geral para a determinação do Potencial de Ecotoxicidade (PE) de uma substância *j* é dada por:

$$PE_{j,ce} = \sum_{cf} D_{j,ce,cf} * E_{j,cf} \qquad (2.26)$$

onde:

$PE_{j,ce}$ é o Potencial de Ecotoxicidade da substância *j* emitida para o compartimento ambiental *ce*;

$D_{j,ce,cf}$ é o Fator de Destinação, representando a degradação da substância *j* no compartimento de emissão *ce* e o transporte intermeios da substância *j* do compartimento de emissão *ce* para o compartimento final *cf*;

$E_{j,cf}$ é o Fator de Efeito, representando o efeito tóxico de exposição de um determinado ecossistema à substância *j* no compartimento *cf*.

Em alguns métodos, é estabelecida uma subcategoria para cada ecossistema considerado, como, por exemplo, Potencial de Ecotoxicidade Aquática e Potencial de Ecotoxicidade Terrestre.

Neste caso, o Potencial de Ecotoxicidade Aquática (PEA) para a substância *j* emitida compartimento *ce* será dado por:

$$PEA_{j,ce} = \frac{CAP_{j,aq,ce}}{CPSE_{j,aq}} \qquad (2.27)$$

onde:

$PEA_{j,ce}$ é o Potencial de Ecotoxicidade Aquática devido à emissão da sustância *j* (1000 kg.dia^{-1}) no compartimento *ce* (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

$CAP_{j,aq,ce}$ é a Concentração Ambiental Predita da substância *j* na água devido à emissão da substância *j* no compartimento *ce* (kg.m^{-3});

$CPSE_{j,aq}$ é a Concentração Predita Sem Efeito (recíproco do Fator de Efeito da equação 2.26) para ecossistemas aquáticos (kg.m^{-3});

Ou, usando o Potencial de Ecotoxicidade Aquático (PEA) em relação a uma substância de referência:

$$PEA_{j,ce} = \frac{\dfrac{CAP_{j,aq,ce}}{CPSE_{j,aq}}}{\dfrac{CAP_{ref,aq,ce}}{CPSE_{ref,aq}}} \qquad (2.28)$$

onde os símbolos são similares aos já definidos. A escolha da substância de referência é arbitrária. Huijbregts (1999) adotou como substância de referência o 1,4 diclorobenzeno.

O indicador de Ecotoxicidade Aquática (ETA) para a corrente *k* emitida no compartimento *ce* será dado por:

$$ETA_k = \sum_j PEA_{j,ce} * m_{j,k} \qquad (2.29)$$

onde:

ETA_k é o indicador de Ecotoxicidade Aquática para a corrente *k* (kg substância de referência.ano^{-1});

$PEA_{j,ce}$ é o Potencial de Ecotoxicidade Aquática da substância *j* emitida no compartimento *ce* (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

$m_{j,k}$ é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

O Potencial de Ecotoxicidade Terrestre (PET) para a substância *j* emitida compartimento *ce* será dado por:

$$PET_{j,ce} = \frac{CAP_{j,ter,ce}}{CPSE_{j,ter}} \qquad (2.30)$$

onde:

$PET_{j,ce}$ é o Potencial de EcoToxicidade Terrestre devido à emissão da sustância *j* (1000 kg.dia^{-1}) no compartimento *ce* (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

$CAP_{j,ter,ce}$ é a Concentração Ambiental Predita da substância *j* no solo devido à emissão da substância *j* no compartimento *ce* (kg.m^{-3});

$CPSE_{j,ter}$ é a Concentração Predita Sem Efeito (recíproco do Fator de Efeito) para ecossistemas terrestres ($kg.m^{-3}$);

Ou, usando o Potencial de EcoToxicidade Terrestre (PET) em relação a uma substância de referência:

$$PET_{j,ce} = \frac{\frac{CAP_{j,ter,ce}}{CPSE_{j,ter}}}{\frac{CAP_{ref,ter,ce}}{CPSE_{ref,ter}}} \qquad (2.31)$$

onde os símbolos são similares aos já definidos. A escolha da substância de referência é arbitrária. Huijbregts (1999) adotou como substância de referência o 1,4 diclorobenzeno.

O indicador de EcoToxicidade Terrestre (ETT) para a corrente *k* emitida no compartimento *ce* será dado por:

$$ETT_k = \sum_j PET_{j,ce} * m_{j,k} \qquad (2.32)$$

onde:

ETT_k é o indicador de EcoToxicidade Terrestre para a corrente *k* (kg substância de referência.ano^{-1});

$PET_{j,ce}$ é o Potencial de EcoToxicidade Terrestre da substância *j* emitida no compartimento *ce* (kg substância de referência.kg^{-1} substância *j*);

$m_{j,k}$ é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* ($kg.ano^{-1}$).

Da mesma forma que o PTH, os valores de PEA e PET utilizados no presente trabalho, são baseados nos dados fornecidos por Huijbregts (1999) e Huijbregts et al. (2000), tendo como substância de referência o 1,4 diclorobenzeno. Estes valores também foram obtidos para uma escala global e um intervalo de tempo infinito. Igualmente, Huijbregts (2000) estabeleceu valores para intervalos de tempo de 20, 100 e 500 anos. Para um intervalo de tempo infinito o autor determinou valores para uma escala continental (Europa). Estes dados adicionais também são utilizados para estudos de sensibilidade, a exemplo do comentado no item 2.3.2.

2.3.4 IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS

Neste grupo de categorias de impacto estão incluídos os indicadores relativos a mudança climática global, redução da camada de ozônio estratosférico e formação de compostos acidificantes, eutrofizantes ou foto-oxidantes. Estes indicadores podem estar relacionados com todas as áreas de proteção: recursos naturais, saúde humana, ecossistemas e efeitos econômicos e sociais.

Ao contrário das categorias de impacto de Toxicidade Humana e EcoToxicidade, existe um consenso na literatura (GUINÉE et al., 2002) sobre o uso destes indicadores, sendo sua aplicação baseada em pontos intermediários dentro da cadeia de mecanismos ambientais.

2.3.4.1 Mudança Climática Global

Este indicador está relacionado com a modificação da capacidade da atmosfera de absorver a energia radiante, causando um aumento da temperatura na superfície terrestre. Parte da energia solar que alcança a superfície terrestre é absorvida aquecendo o solo e a água. Porém, a radiação infravermelha é emitida pela superfície da Terra. Alguns gases presentes na atmosfera absorvem esta radiação e a reenviam para a superfície ocasionando o aquecimento global. Este problema é comumente conhecido como efeito estufa. Como conseqüência,

ocorrem efeitos adversos na saúde humana, no ambiente natural e no ambiente criado pelo homem (LASHOF e AHUJA, 1990; FISCHER et al., 1990b; ZAVERY, 1997; JOHNSON, 1998).

Visando a comparação entre os diversos gases que provocam o efeito estufa, é definido, como fator de caracterização, um Potencial de Aquecimento Global (PAG) para cada diferente substância gasosa, como sendo a relação entre o aumento de absorção de radiação infravermelha devido à emissão instantânea de 1 kg desta substância e o aumento de radiação infravermelha devido à emissão de 1 kg de dióxido de carbono (CO_2), ambos integrados ao longo de um mesmo período de tempo T (anos):

$$PAG_{T,j} = \frac{\int_0^T a_j C_j(t)dt}{\int_0^T a_{CO_2} C_{CO_2}(t)dt} \qquad (2.33)$$

onde:

$PAG_{T,j}$ é o Potencial de Aquecimento Global para a substância j (kg CO_2.kg^{-1} substância j);

a_j é a força radiativa da substância j (W.m^{-2}.ppm^{-1});

C_j é a concentração da substância j no tempo t após a emissão (ppm);

a_{CO_2} é a força radiativa do CO_2 (W.m^{-2}.ppm^{-1});

C_{CO_2} é a concentração do CO_2 no tempo t após a emissão (ppm).

Desta forma, o indicador de Mudança Climática Global (MCG) para uma determinada corrente de um processo químico é dado, a partir do fator de caracterização acima, por:

$$MCG_k = \sum_j PAG_{T,j} * m_{jk} \quad (2.34)$$

onde:

MCG_k é o indicador de Mudança Climática Global da corrente k (kg equivalentes de CO_2.ano^{-1});

m_{jk} é a taxa de emissão da substância j na corrente k (kg.ano^{-1}).

O Potencial de Aquecimento Global de cada substância é baseado na força radiativa (definida como a perturbação ao equilíbrio de energia do sistema solo-atmosfera) desta substância, integrada durante um determinado intervalo de tempo, pela emissão de 1 kg desta substância. Estes cálculos levam em conta o tempo de residência e as propriedades de absorção de radiação infravermelha da substância. Dados são disponíveis (HOUGHTON et al., 1994; HOUGHTON et al., 1996) para horizontes de tempo de 20, 100 e 500 anos. Horizontes de tempo mais longos (100 e 500 anos) são usados para avaliar efeitos cumulativos de substância que provocam o efeito estufa, enquanto horizontes menores (20 e 50 anos) fornecem uma indicação dos efeitos de curto prazo.

Os efeitos considerados são relativos apenas aos efeitos diretos de cada substância. Algumas substâncias entretanto tem um tempo de vida bastante curto (menor que meio ano) na atmosfera, transformando-se em CO_2. Shonnard e Hiew (2000) propuseram o cômputo deste Potencial de Aquecimento Global Indireto, para substâncias originadas de combustíveis fósseis, através da fórmula:

$$PAG_j(Indireto) = N_C * \frac{MM_{CO_2}}{MM_j} \quad (2.35)$$

onde:

PAG_j *(Indireto)* é Potencial de Aquecimento Global Indireto da substância *j*;

N_C é o número de átomos de carbono na substância *j*;

MM_{CO_2} é a Massa Molecular do CO2;

MM_j é a Massa Molecular da substância *j*.

2.3.4.2 Redução da Camada de Ozônio Estratosférico

Este indicador está relacionado com a ação que algumas substâncias gasosas exercem sobre a camada de ozônio estratrosférico (STOLARSKI e CICERONE, 1974; WOFSY e MCELROY, 1974; MOLINA e ROWLAND, 1974; BUFALINI e DODGE, 1983; FISCHER et al., 1990a, CARTER e ATKINSON, 1989; JAPAR et al., 1991; CARTER, 1994; MONTZKA et al, 1999). O ozônio está constantemente sendo criado e consumido através de reações químicas na estratosfera. Emissões antropogênicas de clorofluorcarbonos e outros gases aceleram as reações de consumo do ozônio, ocasionando a redução da camada de ozônio, ou mesmo o surgimento de buracos nesta camada. Este fenômeno provoca o aumento da quantidade de raios ultra-violeta B que atingem a superfície terrestre, provocando efeitos nocivos à saúde humana, aos ecossistemas terrestre e aquático, aos ciclos bioquímicos e aos recursos naturais. Afeta, portanto, as quatro áreas de proteção consideradas.

Hoje há um consenso bastante generalizado sobre o uso de um indicador de ponto intermediário, proposto pela Organização Meteorológica Mundial (SOLOMON e ALBRITTON, 1992). Este indicador é baseado na contribuição da taxa emitida (kg/ano) de cada um destes gases à modificação do estado de equilíbrio de uma coluna de ozônio estratosférico num determinado intervalo de tempo, em relação ao CFC-11 (triclorofluormetano - CCl_3F). Solomon e Albritton (1992) propuseram oito faixas de tempo, variando de 5 a 500 anos.

Para este indicador, o fator de caracterização de cada substância, o Potencial de Redução de Ozônio é dado por:

$$PRO_j = \frac{\delta[O_3]_j}{\delta[O_3]_{CFC-11}} \quad (2.36)$$

onde:

PRO_j é o Potencial de Redução da camada de Ozônio (kg CFC-11.kg^{-1} da substância *j*);

$\delta[O_3]_j$ é a mudança produzida no estado de equilíbrio de uma coluna de ozônio estratosférico causada pela emissão de uma determinada quantidade anual da substância *j* (kg.ano^{-1});

$\delta[O_3]_{CFC-11}$ é a mudança produzida no estado de equilíbrio de uma coluna de ozônio estratosférico causada pela emissão da mesma quantidade anual de CFC-11 (kg.ano^{-1});

O indicador de Redução da Camada de Ozônio para uma determinada corrente do processo é dado, a partir do fator de caracterização definido acima, por

$$RCO_k = \sum_j PRO_j * m_{jk} \quad (2.37)$$

onde:

RCO é o indicador de Redução da Camada de Ozônio (kg equivalentes de CFC-11.ano^{-1});

m_{jk} é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

2.3.4.3 Emissão de Compostos Acidificantes

Os óxidos de enxofre (SO_X) e nitrogênio (NO_X) emitidos, em contato com a umidade do ar e através de reações fotoquímicas, formam o ácido sulfúrico e o ácido nítrico na troposfera (POTTING et al., 1998). Estes ácidos, misturados à água da chuva precipitam sob a forma de "chuva ácida". As principais substâncias acidificantes são SO_2, NO_x e NH_x. A acidificação produz diferentes efeitos no solo, nas águas superficiais e subterrâneas, nos organismos biológicos, nos recursos naturais e nos ecossistemas.

O Potencial de Formação de Ácidos de uma substância está relacionado com o número de moles do íon H^+ criado por mol da substância emitida. A equação estequiométrica representando esta relação é:

$$J + \ldots \rightarrow \nu H^+ + \ldots \tag{2.38}$$

Por esta relação, um mol de SO_2 produz dois moles de H^+, um mol de óxidos de nitrogênio (NO_x) poduzem um mol de H^+ e um mol de hidretos de nitrogênio reduzidos (NH_x) poduzem um mol de H^+. A acidificação normalmente é expressa em base mássica, sendo, neste caso, o H^+ criado por unidade de massa da sustância emitida dado por:

$$\eta_j = \frac{\nu_j}{MM_j} \tag{2.39}$$

onde:

η_j é o Potencial de Acidificação da substância *j*;

ν_j é a relação estequiométrica molar (mol H^+ /mol *J*).

MM_j é a Massa Molar da substância *j*.

O Potencial de Formação de Ácidos (PFA) da substância *j* é expresso utilizando como composto de referência o dióxido de enxofre (SO_2):

$$PFA_j = \frac{\eta_j}{\eta_{SO_2}} \tag{2.40}$$

O indicador de Emissão de Compostos Acidificantes (ECA) para uma determinada corrente do processo é dado por:

$$ECA_k = \sum_j PFA_j * m_{jk} \tag{2.41}$$

onde:

ECA_k é o indicador de Emissão de Compostos Acidificantes da corrente *k* (kg equivalentes de SO_2.ano^{-1});

PFA_j é o Potencial de Formação de Ácidos da substância *j* (kg SO_2.kg^{-1} da substância *j*);

m_{jk} é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

2.3.4.4 Eutrofização por Macronutrientes

A eutrofização abrange todos os impactos potenciais relacionados com níveis excessivamente altos de macronutrientes, dos quais os mais importantes são o Nitrogênio e o Fósforo. Este excesso de macronutrientes pode causar o acelerado crescimento de biomassa e a mudança na composição das espécies em ecossistemas aquáticos e terrestres. Adicionalmente, altas concentrações de nutrientes podem tornar águas superficiais inadequadas para uso como água potável. Em ecossistemas aquáticos, o crescimento exagerado da biomassa pode reduzir drasticamente o nível de oxigênio dissolvido na água. Como as emissões

de matéria orgânica degradável têm um efeito similar, estas emissões também devem ser consideradas dentro desta categoria de impacto. A eutrofização afeta os recursos naturais, os ecossistemas e a saúde humana.

O fator de caracterização utilizado para agregar as intervenções na categoria de impacto Eutrofização é o Potencial de Formação de Biomassa (PFB). O PFB da substância *j*, usando como referência o PO_4^{3-}, é dado pela relação:

$$PFB_j = \frac{v_j / M_j}{v_{PO_4^{3-}} / M_{PO_4^{3-}}} \qquad (2.42)$$

onde:

PFB_j é o Potencial de Formação de Biomassa da substância *j*;

v_j é a contribuição à formação de biomassa por mol da substância *j*;

M_j é a Massa Molar da substância *j* ($kg.kmol^{-1}$);

$v_{PO_4^{3-}}$ é a contribuição à formação de biomassa por mol de PO_4^{3-};

$M_{PO_4^{3-}}$ é a Massa Molar de PO_4^{3-} ($kg.kmol^{-1}$);

Os Potenciais de Formação de Biomassa são baseados na composição química "média" dos organismos aquáticos: $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$ (STUMM e MORGAN, 1981), considerada como representativa da biomassa "média".

O indicador para a categoria de impacto Eutrofização por MacroNutrientes é dado pela fórmula:

$$EMN_k = \sum_j PFB_j * m_{jk} \qquad (2.43)$$

onde:

EMN_k é o indicador de Eutrofização por MacroNutrientes da corrente *k* (kg equivalentes de PO_4^{3-}.ano^{-1});

PFB_j é o Potencial de Formação de Biomassa da substância *j* (kg PO_4^{3-}. kg^{-1} da substância *j*);

m_{jk} é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

2.3.4.5 Formação de Oxidantes Fotoquímicos

A formação de compostos oxidantes fotoquímicos na troposfera, também conhecida como nevoeiro de verão ou bruma fotoquímica, produz efeitos na saúde humana, nos ecossistemas e nos recursos naturais (DODGE, 1984; DERWENT, JENKIN e SAUNDERS, 1996; JENKIN, SAUNDERS e PILLING, 1997; DERWENT et al., 1998; JENKIN e HAYMAN, 1999). Estes compostos reativos são formados pela ação dos raios ultravioletas ocasionando a foto-dissociação de compostos orgânicos voláteis (COV) e monóxido de carbono (CO) em presença de óxidos de nitrogênio (NO_x). O principal oxidante fotoquímico é o ozônio.

Para este indicador, o fator de caracterização de cada substância, o Potencial de Oxidação Fotoquímica (POF) para a substância *j* é dado por:

$$POF_j = \frac{a_j / b_j}{a_{C_2H_4} / b_{C_2H_4}} \qquad (2.44)$$

onde:

POF_j é o Potencial de Oxidação Fotoquímica da substância *j* (kg etileno equivalente.kg^{-1} substância *j*);

a_j é a mudança na concentração de ozônio devido a uma mudança na emissão da substância *j*;

b_j é a emissão integrada da substância *j* até o tempo considerado;

$a_{C_2H_4}$ é a mudança na concentração de ozônio devido a uma mudança na emissão do *etileno*;

$b_{C_2H_4}$ é a emissão integrada do *etileno* até o tempo considerado;

O indicador de Formação de Oxidantes Fotoquímicos (FOF) para a corrente *k* é dado, a partir do fator de caracterização definido anteriormente, por

$$FOF_k = \sum_j POF_j * m_{j,k} \qquad (2.45)$$

onde:

FOF_k é o indicador de Formação de Oxidantes Fotoquímicos (kg etileno equivalente.ano^{-1});

POF_j é o Potencial de Oxidação Fotoquímica da substância *j* (kg etileno.kg^{-1} substância *j*);

m_{jk} é a taxa de emissão da substância *j* na corrente *k* (kg.ano^{-1}).

2.3.5 USO DE RECURSOS NATURAIS

Neste grupo estão os indicadores compreendidos dentro da área de proteção dos recursos naturais. Entretanto, conforme a definição estabelecida, podem também estar abrangidas as áreas do ambiente natural e da saúde humana. Envolvem, principalmente, os aspectos de uso de insumos e também a ocupação e transformação do solo. Esta categoria de impactos ambientais ainda é pouco consolidada, com algumas propostas de indicadores.

2.3.5.1 Consumo de Recursos Naturais

Um processo químico necessita invariavelmente de matérias-primas. Estas matérias-primas são obtidas, na maioria dos casos, a partir da extração de recursos do ambiente natural. Estes recursos podem ser renováveis ou não-renováveis e estão divididos em recursos abióticos e recursos bióticos.

a) Redução de Recursos Abióticos

Guinée et al. (2002) apresentaram uma revisão dos métodos disponíveis para caracterizar a redução dos recursos abióticos. Dividiram estes recursos em três tipos: depósitos, fundos e fluxos. Os depósitos estão relacionados com recursos que não são regenerados dentro do tempo de duração da vida humana, como, por exemplo, combustíveis fósseis, minérios e minerais. Os fundos compreendem os recursos que podem ser regenerados dentro do tempo de vida humana, entre eles, água subterrânea e solo. Os fluxos referem-se aos recursos que estão em constante regeneração, como água superficial, energia eólica e solar. Um problema ainda não solucionado (GUINÉE et al., 2002) é o da forma de agregação destes três tipos de recursos em um único indicador. Heijungs et al. (1997) propuseram considerar os recursos abióticos em dois grupos: um caracterizado por meio de um método baseado em esgotamento (recursos consumidos), e o outro grupo através de um método baseado em competição (recursos competitivamente utilizados).

Guinée et al. (2002) argumentaram que a definição precisa do problema de caracterizar a redução dos recursos abióticos é o principal condicionante para a correta agregação destes recursos num único indicador. Também identificaram seis formas até o momento propostas na literatura para realizar esta agregação.

Finnveden e Östlund (1997) propuseram um indicador baseado no conceito de exergia, que pode ser usado alternativamente no estabelecimento do indicador de Redução de Recursos Abióticos.

O indicador de Redução de Recursos Abióticos (RRA) para a corrente *k*, é dado por (GUINÉE et al., 2002):

$$RRA_k = \sum_j PRA_j * m_{j,k} \qquad (2.46)$$

sendo:

$$PRA_j = \frac{TE_i}{(R_i)^2} * \frac{(R_{ref})^2}{TE_{ref}} \qquad (2.47)$$

e, onde:

RRA_k é o indicador de Redução de Recursos Abióticos da corrente *k* (kg da substância de referência equivalente.ano^{-1});

PRA_j é o Potencial de redução do Recurso Abiótico *j* (kg de substância de referência.kg^{-1} recurso *j*);

TE_j é a Taxa de Extração do recurso Abiótico *j* (kg.ano^{-1});

R_j é a Reserva do recurso Abiótico *j* (kg);

R_{ref} é a Reserva da substância de referência (kg);

TE_{ref} é a Taxa de Extração da substância de referência (kg.ano^{-1}).

$m_{j,k}$ é a taxa de consumo do recurso *j* na corrente *k* (kg recurso *j*.ano^{-1}).

Os valores de PRA utilizados são baseados nos dados fornecidos por Guinée et al. (2002), tendo como substância de referência o antimônio,

b) Redução de Recursos Bióticos

Até o presente, não há consenso sobre o uso de algum dos métodos apresentados (GUINÉE et al., 2002). Os recursos compreendidos neste indicador

(madeira, lenha e outros) não são significativos na avaliação de impacto ambiental de processos químicos industriais. Por esta razão, este indicador não será considerado neste trabalho de tese.

2.3.5.2 Uso e Transformação do Solo

Esta categoria de impacto é um tópico ainda bastante recente e controverso (LINDEIJER, 2000; GUINÉE et al., 2002). O indicador mais importante em relação a esta categoria que um processo químico pode requerer é o da competição pelo uso do solo, principalmente se as matérias-primas ou a energia utilizadas forem de origem vegetal. Não serão considerados indicadores relativos à perda da biodiversidade e de outras funções de suporte à vida (MÜLLER-WENCK, 1998, LINDEIJER, 2000).

O Fator de Caracterização para esta categoria é o Potencial de Uso do Solo para cada insumo *j* utilizado no processo, expresso pela fórmula:

$$PUT_j = \frac{A * T}{Q} \qquad (2.48)$$

onde:

PUT_j é o Potencial de Uso do solo (Fator de Caracterização) para o insumo *j* (m^2.ano. kg^{-1} insumo *j*);

A é a Área ocupada por unidade do insumo *j* utilizado ($m^2.kg^{-1}$ insumo *j*);

T é o intervalo de tempo por unidade do insumo *j* utilizado (ano.kg^{-1} insumo *j*).

Q é a fração residual de Qualidade da área ocupada por unidade do insumo *j* utilizado (kg^{-1} insumo *j*).

Para a maioria dos insumos utilizados em processos químicos a qualidade remanescente da área ocupada pode ser considerada inalterada, de forma que é possível considerar, sem muito erro, $\boldsymbol{Q = 1}$.

O indicador utilizado para esta categoria é o Uso e Transformação do Solo (UTT) para a corrente *k*, dado pela expressão:

$$UTT_k = \sum_j PUT_j * m_{j,k} \qquad (2.49)$$

onde:

UTT_k é o indicador de Uso e Transformação do Solo para a corrente *k* (m^2);

PUT_j é o Potencial de Uso do Solo para o insumo *j* (m^2.ano. kg^{-1} insumo *j*);

$m_{j,k}$ é a taxa de consumo do recurso *j* na corrente *k* ($kg.ano^{-1}$).

De forma geral, os processos químicos não requerem grandes extensões de solo. Exceções são os processos baseados em matérias-primas agro-industriais (produção do etanol a partir da biomassa, de óleo de soja, de celulose e papel, entre outros) ou recurso minerais obtidos em jazidas a céu aberto (jazidas de carvão ou de minério de ferro a céu aberto). Desta forma, o uso deste indicador não tem influência sensível na avaliação de impacto ambiental de processos químicos industriais. Por esta razão, não será considerado neste trabalho de tese.

2.4 EXEMPLO

A metodologia proposta para a quantificação do impacto ambiental de uma corrente de um processo químico foi apresentada por Bauer e Maciel Filho (2002), com o estudo da emissão de um reator químico (Vide Apêndice A).

Como exemplo da aplicação desta metodologia a um processo completo será utilizado um processo químico hipotético gerando 400.000 t/ano de um único produto. Esta metodologia, empregando os indicadores descritos na seção anterior, foi implementada em uma planilha do Microsoft Excel, conforme descrito a seguir.

Na figura 2.7 está apresentado, de forma condensada, o balanço global deste processo, mostrando o consumo de recursos naturais e os resíduos gerados: emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos. No balanço da figura 2.7, as unidades utilizadas, exceto para o produto, estão definidas em kg/t de produto.

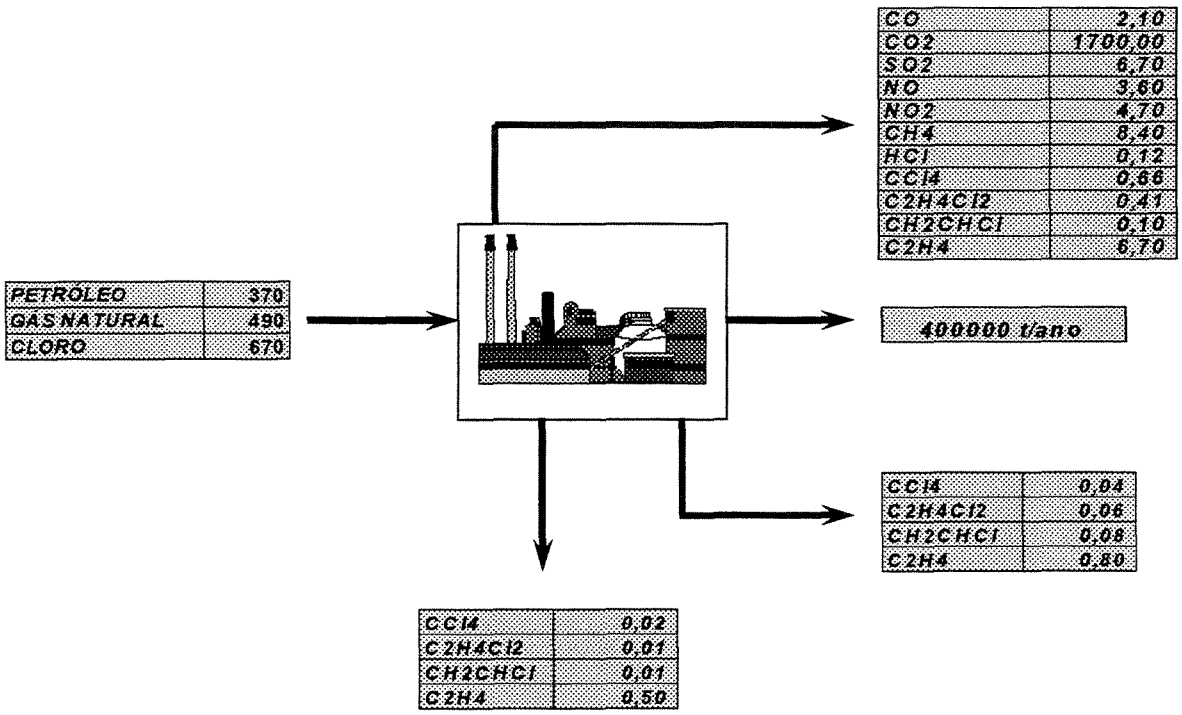


Figura 2.7 – Balanço Material global de um processo químico hipotético

A figura 2.8 mostra a tela de entrada, com dados gerais sobre o processo considerado.

Os dados da figura 2.7 foram introduzidos na planilha Inventário de Resíduos e Uso de Recursos Naturais, conforme mostrado na figura 2.9.

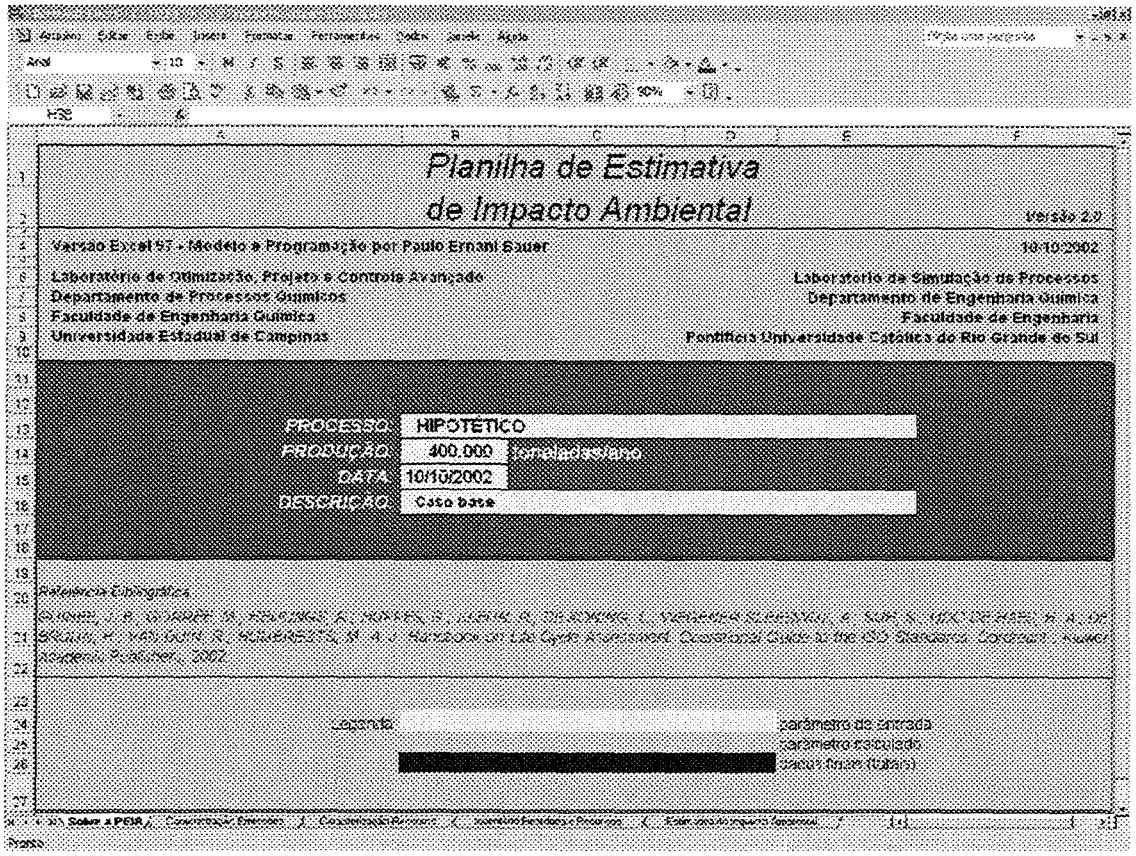


Figura 2.8 – Tela inicial da Planilha de Estimativa de Impacto Ambiental

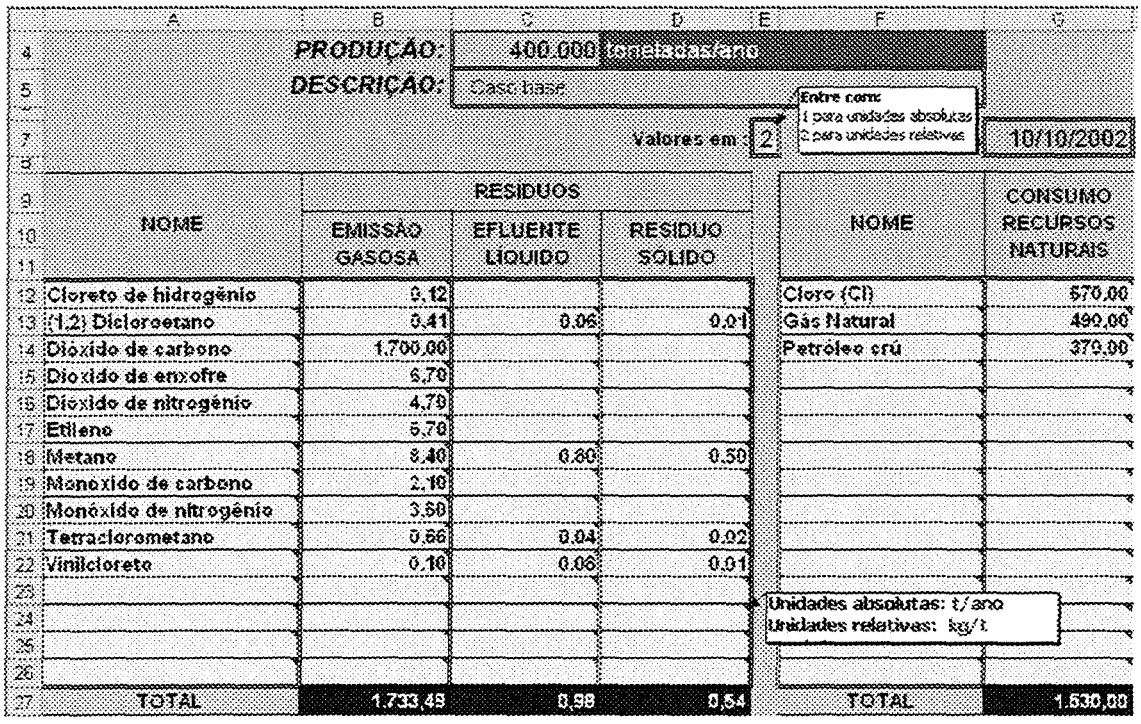
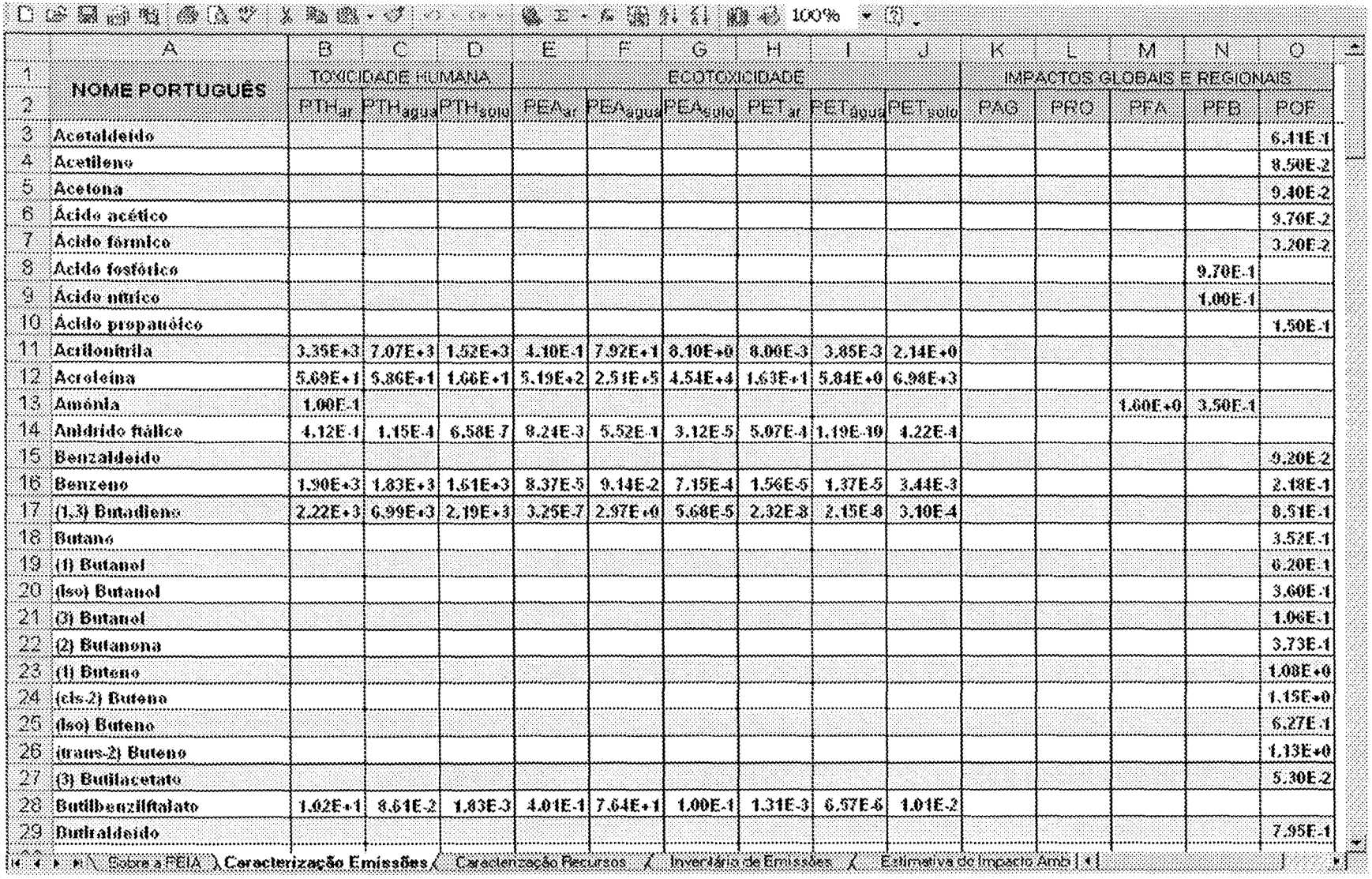


Figura 2.9 – Inventário de resíduos gerados e recursos consumidos

Nas figuras 2.10 a 2.16 estão apresentados os Fatores de Caracterização das Emissões das 174 substâncias químicas atualmente cadastradas.

Na figura 2.17 estão apresentadas os Fatores de Caracterização dos Recursos Naturais para os 100 recursos atualmente cadastrados.

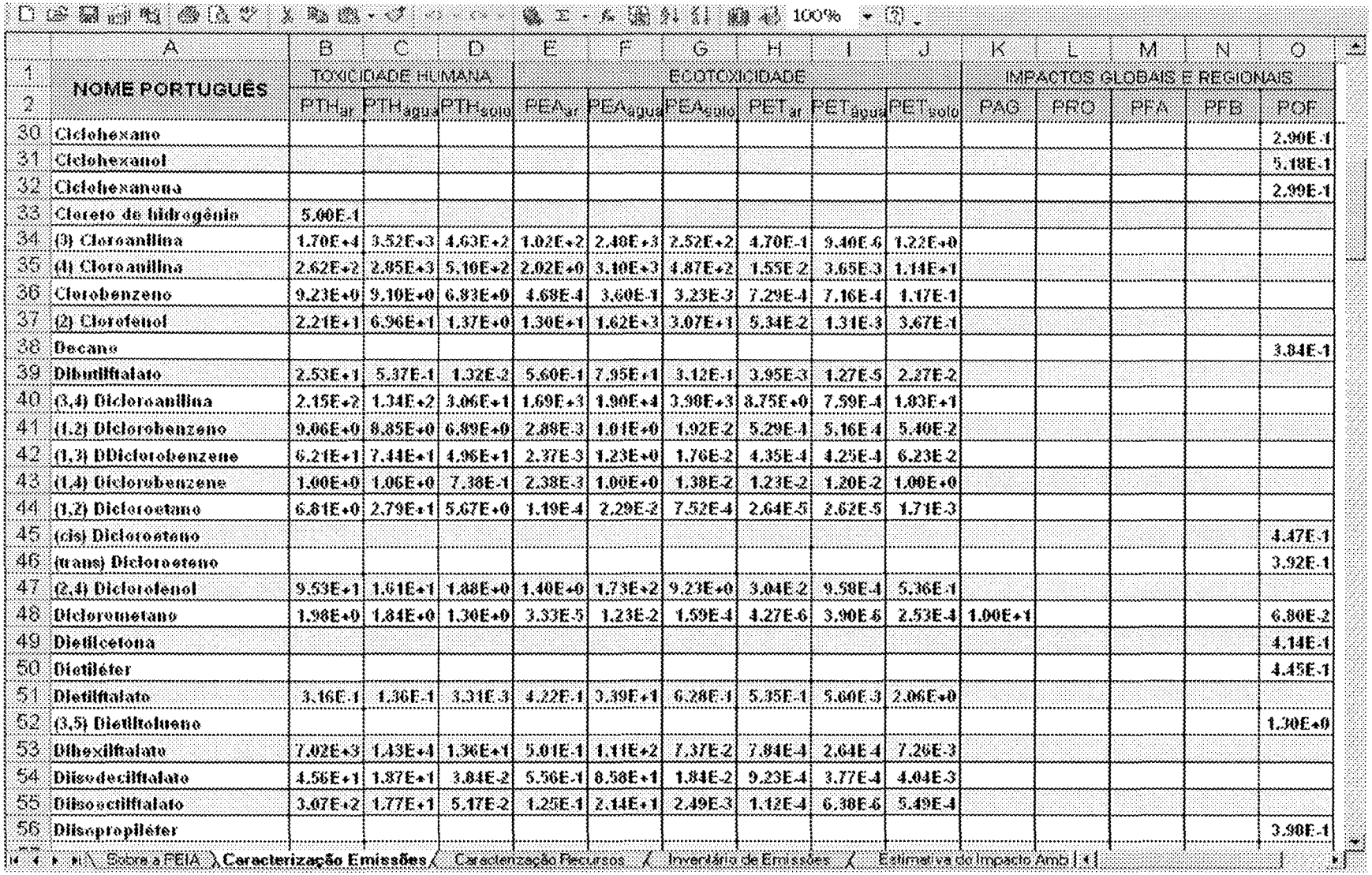
As figuras 2.18 a 2.20 apresentam a estimativa dos diferentes indicadores das categorias de impacto ambiental consideradas.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
3	Acetaldeído														6.41E-1
4	Acetileno														8.50E-2
5	Acetona														9.40E-2
6	Ácido acético														9.70E-2
7	Ácido fórmico														3.20E-2
8	Ácido fosfórico													9.70E-1	
9	Ácido nítrico													1.00E-1	
10	Ácido propanóico														1.50E-1
11	Acrilonitrila	3.35E+3	7.07E+3	1.52E+3	4.10E-1	7.92E+1	8.10E+0	8.00E-3	3.85E-3	2.14E+0					
12	Acroleína	5.69E+1	5.86E+1	1.66E+1	5.19E+2	2.51E+5	4.54E+4	1.63E+1	5.84E+0	6.98E+3					
13	Amónia	1.00E-1											1.60E+0	3.50E-1	
14	Anidrido ftálico	4.12E-1	1.15E-4	6.58E-7	9.24E-3	5.52E-1	3.12E-5	5.07E-4	1.19E-10	4.22E-4					
15	Benzaldeído														9.20E-2
16	Benzeno	1.90E+3	1.83E+3	1.51E+3	8.37E-3	9.14E-2	7.15E-4	1.56E-5	1.37E-5	3.44E-3					2.18E-1
17	(1,3) Butadieno	2.22E+3	6.99E+3	2.19E+3	3.25E-7	2.97E+0	5.68E-5	2.32E-8	2.15E-8	3.10E-4					8.51E-1
18	Butano														3.57E-1
19	(1) Butanol														6.20E-1
20	(Iso) Butanol														3.60E-1
21	(3) Butanol														1.06E-1
22	(2) Butanona														3.73E-1
23	(1) Buteno														1.08E+0
24	(cis-2) Buteno														1.15E+0
25	(Iso) Buteno														6.27E-1
26	(trans-2) Buteno														1.13E+0
27	(3) Butilacetato														5.30E-2
28	Butilbenzilftalato	1.62E+1	8.61E-2	1.83E-3	4.01E-1	7.64E+1	1.00E-1	1.31E-3	6.57E-6	1.01E-2					
29	Butiraldeído														7.95E-1

Sobre a PEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa de Impacto Amb

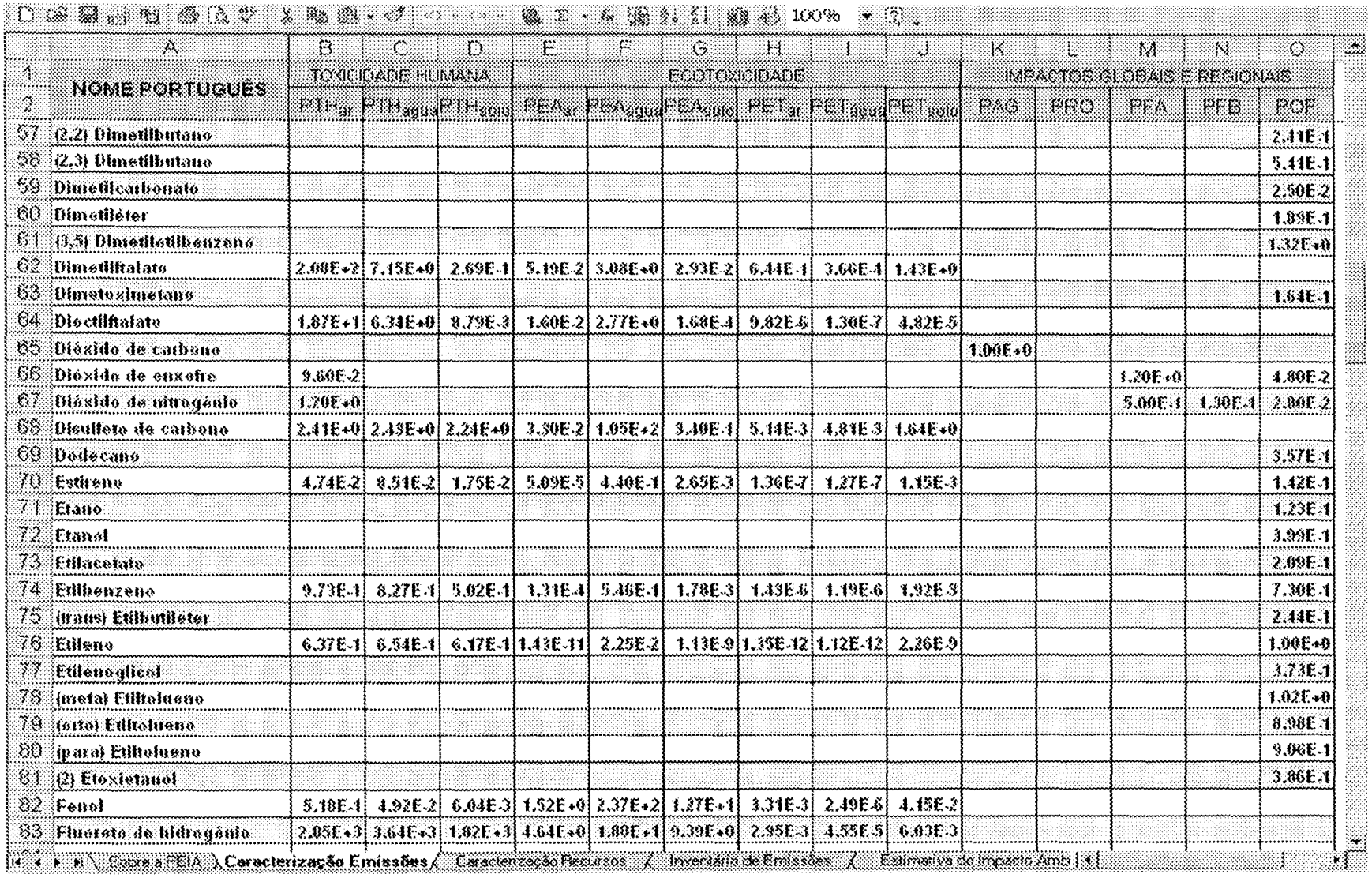
Figura 2.10 – Fatores de Caracterização das Emissões



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
30	Ciclohexano														2.90E-1
31	Ciclohexanol														5.18E-1
32	Ciclohexanona														2.99E-1
33	Cloreto de hidrogénio	5.00E-1													
34	(3) Cloroanilina	1.70E+4	3.52E+3	4.63E+2	1.02E+2	2.40E+3	2.52E+2	4.70E-1	9.40E-6	1.22E+0					
35	(4) Cloroanilina	2.62E+2	2.95E+3	5.10E+2	2.02E+0	3.10E+3	4.87E+2	1.55E-2	3.65E-3	1.14E+1					
36	Clorobenzeno	9.23E+0	9.10E+0	6.83E+0	4.68E-4	3.60E-1	3.23E-3	7.29E-4	7.16E-4	1.17E-1					
37	(2) Clorofenol	2.21E+1	6.96E+1	1.37E+0	1.30E+1	1.62E+3	3.07E+1	5.34E-2	1.31E-3	3.67E-1					
38	Decano														3.84E-1
39	Dibutilftalato	2.53E+1	5.37E-1	1.32E-2	5.60E-1	7.95E+1	3.12E-1	3.95E-3	1.27E-5	2.37E-2					
40	(3,4) Dicloroanilina	2.15E+2	1.34E+2	3.06E+1	1.69E+3	1.90E+4	3.98E+3	8.75E+0	7.59E-4	1.83E+1					
41	(1,2) Diclorobenzeno	9.06E+0	8.85E+0	6.89E+0	2.89E-3	1.01E+0	1.92E-2	5.29E-4	5.16E-4	5.40E-2					
42	(1,3) DDiclorobenzeno	6.21E+1	7.44E+1	4.96E+1	2.37E-3	1.23E+0	1.76E-2	4.35E-4	4.25E-4	6.23E-2					
43	(1,4) Diclorobenzeno	1.00E+0	1.06E+0	7.38E-1	2.38E-3	1.00E+0	1.38E-2	1.23E-2	1.20E-2	1.00E+0					
44	(1,2) Dicloroetano	6.81E+0	2.79E+1	5.67E+0	1.19E-4	2.29E-2	7.52E-4	2.64E-5	2.62E-5	1.71E-3					
45	(cis) Dicloroeteno														4.47E-1
46	(trans) Dicloroeteno														3.92E-1
47	(2,4) Diclorofenol	9.53E+1	1.61E+1	1.88E+0	1.40E+0	1.73E+2	9.23E+0	3.04E-2	9.58E-4	5.36E-1					
48	Diclorometano	1.98E+0	1.84E+0	1.30E+0	3.33E-5	1.23E-2	1.59E-4	4.27E-6	3.90E-6	2.53E-4	1.00E+1				6.80E-2
49	Dietilcetona														4.14E-1
50	Dietiléter														4.45E-1
51	Dietilftalato	3.16E-1	1.36E-1	3.31E-3	4.22E-1	3.39E+1	6.28E-1	5.35E-1	5.60E-3	2.06E+0					
52	(3,5) Dietiltolueno														1.30E+0
53	Dihexilftalato	7.02E+3	1.43E+4	1.36E+1	5.01E-1	1.11E+2	7.37E-2	7.84E-4	2.64E-4	7.26E-3					
54	Diisodecilftalato	4.56E+1	1.87E+1	3.84E-2	5.56E-1	8.58E+1	1.84E-2	9.23E-4	3.77E-4	4.04E-3					
55	Diisooctilftalato	3.07E+2	1.77E+1	5.17E-2	1.25E-1	2.14E+1	2.49E-3	1.12E-4	6.38E-6	5.49E-4					
56	Diisopropiléter														3.98E-1

Sobre a FEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa do Impacto Amb

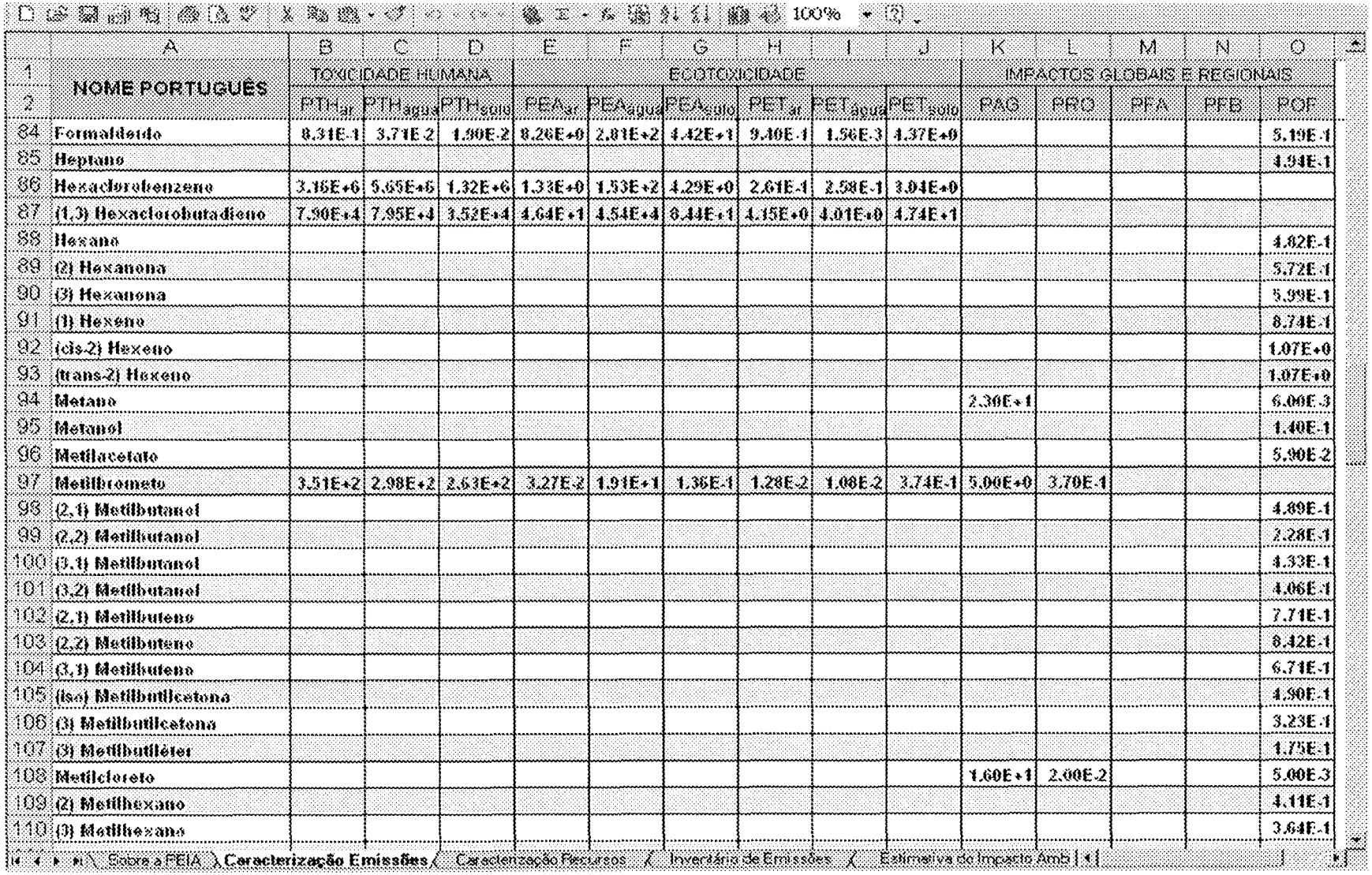
Figura 2.11 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
57	(2,2) Dimetilbutano														2,41E-1
58	(2,3) Dimetilbutano														5,41E-1
59	Dimetilcarbonato														2,50E-2
60	Dimetiléter														1,89E-1
61	(3,5) Dimetiletilbenzeno														1,32E+0
62	Dimetilftalato	2,08E+2	7,15E+0	2,69E-1	5,19E-2	3,08E+0	2,93E-2	6,44E-1	3,66E-4	1,43E+0					
63	Dimetoximetano														1,64E-1
64	Dioctilftalato	1,87E+1	6,34E+0	8,79E-3	1,60E-2	2,77E+0	1,68E-4	9,82E-6	1,30E-7	4,82E-5					
65	Dióxido de carbono										1,00E+0				
66	Dióxido de enxofre	9,60E-2											1,20E+0		4,80E-2
67	Dióxido de nitrogénio	1,20E+0											5,00E-1	1,30E-1	2,80E-2
68	Dissulfeto de carbono	2,41E+0	2,43E+0	2,24E+0	3,30E-2	1,05E+2	3,40E-1	5,14E-3	4,81E-3	1,64E+0					
69	Dodecano														3,57E-1
70	Estireno	4,74E-2	8,51E-2	1,75E-2	5,09E-5	4,40E-1	2,65E-3	1,36E-7	1,27E-7	1,15E-3					1,42E-1
71	Etano														1,23E-1
72	Etanol														3,99E-1
73	Etilacetato														2,09E-1
74	Etilbenzeno	9,73E-1	8,27E-1	5,02E-1	1,31E-4	5,46E-1	1,78E-3	1,43E-6	1,19E-6	1,92E-3					7,30E-1
75	(trans) Etilbutiléter														2,44E-1
76	Etileno	6,37E-1	6,54E-1	6,17E-1	1,43E-11	2,25E-2	1,13E-9	1,35E-12	1,12E-12	2,26E-9					1,00E+0
77	Etilenoglicol														3,73E-1
78	(meta) Etiltolueno														1,02E+0
79	(orto) Etiltolueno														8,98E-1
80	(para) Etiltolueno														9,06E-1
81	(2) Etoxietanol														3,86E-1
82	Fenol	5,18E-1	4,92E-2	6,04E-3	1,52E+0	2,37E+2	1,27E+1	3,31E-3	2,49E-6	4,15E-2					
83	Fluoreto de hidrogénio	2,05E+3	3,64E+3	1,82E+3	4,64E+0	1,80E+1	9,39E+0	2,95E-3	4,55E-5	6,63E-3					

Sobre a FEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa do Impacto Amb

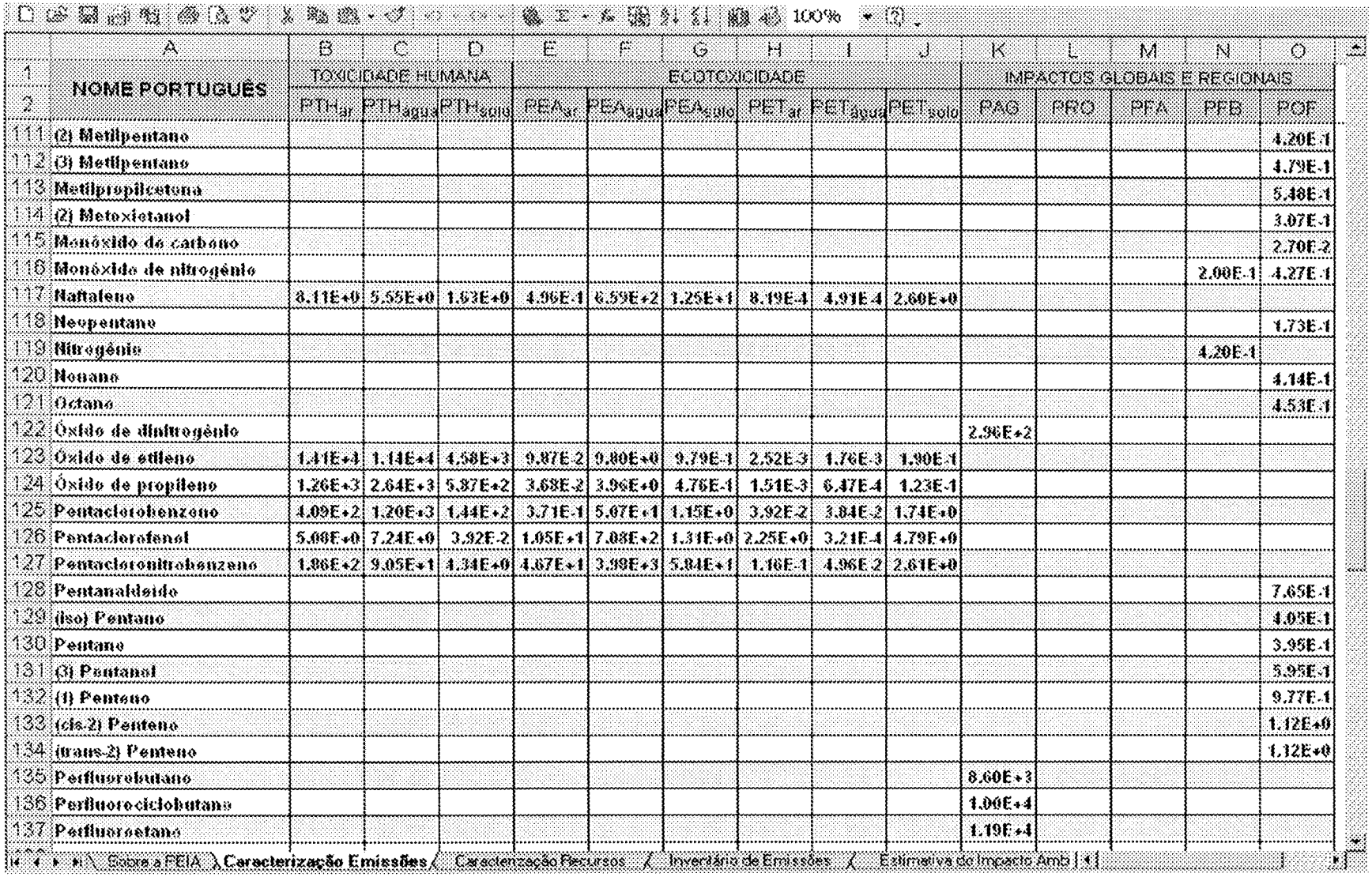
Figura 2.12 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
84	Formaldeído	8.31E-1	3.71E-2	1.90E-2	8.26E+0	2.81E+2	4.42E+1	9.40E-1	1.56E-3	4.37E+0					5.19E-1
85	Heptano														4.94E-1
86	Hexaclorobenzeno	3.16E+6	5.65E+6	1.32E+6	1.33E+0	1.53E+2	4.29E+0	2.61E-1	2.58E-1	3.04E+0					
87	(1,3) Hexaclorobutadieno	7.90E+4	7.95E+4	3.52E+4	4.64E+1	4.54E+4	8.44E+1	4.15E+0	4.01E+0	4.74E+1					
88	Hexano														4.02E-1
89	(2) Hexanona														5.72E-1
90	(3) Hexanona														5.99E-1
91	(1) Hexeno														8.74E-1
92	(cis-2) Hexeno														1.07E+0
93	(trans-2) Hexeno														1.07E+0
94	Metano										2.36E+1				6.00E-3
95	Metanol														1.40E-1
96	Metilacetato														5.90E-2
97	Metilbrometo	3.51E+2	2.98E+2	2.63E+2	3.27E-2	1.91E+1	1.36E-1	1.28E-2	1.08E-2	3.74E-1	5.00E+0	3.70E-1			
98	(2,1) Metilbutanol														4.69E-1
99	(2,2) Metilbutanol														2.28E-1
100	(3,1) Metilbutanol														4.33E-1
101	(3,2) Metilbutanol														4.06E-1
102	(2,1) Metilbuteno														7.71E-1
103	(2,2) Metilbuteno														8.42E-1
104	(3,1) Metilbuteno														6.71E-1
105	(iso) Metilbutilcetona														4.90E-1
106	(3) Metilbutilcetona														3.23E-1
107	(3) Metilbutiléter														1.75E-1
108	Metilcloreto										1.60E+1	2.00E-2			5.00E-3
109	(2) Metilhexano														4.11E-1
110	(3) Metilhexano														3.64E-1

Sobre a FEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa de Impacto Amb

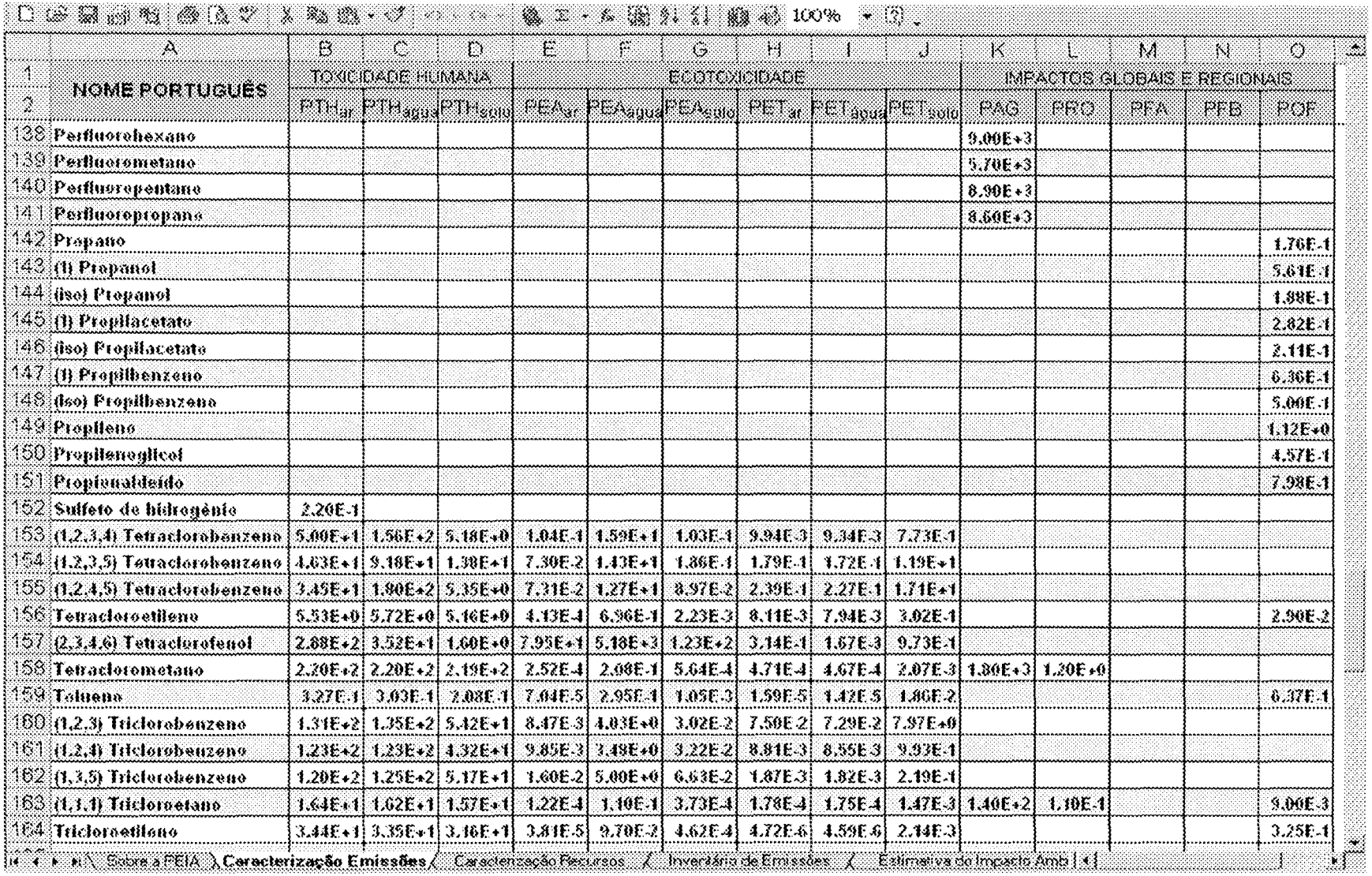
Figura 2.13 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
111	(2) Metilpentano														4.20E-1
112	(3) Metilpentano														4.79E-1
113	Metilpropilcetona														5.48E-1
114	(2) Metoxietanol														3.07E-1
115	Monóxido de carbono														2.70E-2
116	Monóxido de nitrogênio													2.00E-1	4.27E-1
117	Naftaleno	8.11E+0	5.55E+0	1.63E+0	4.96E-1	6.59E+2	1.25E+1	8.19E-4	4.91E-4	2.60E+0					
118	Neopentano														1.73E-1
119	Nitrogênio													4.20E-1	
120	Nonano														4.14E-1
121	Octano														4.53E-1
122	Óxido de dinitrogênio										2.96E+2				
123	Óxido de etileno	1.41E+4	1.14E+4	4.58E+3	9.87E-2	9.80E+0	9.79E-1	2.52E-3	1.76E-3	1.90E-1					
124	Óxido de propileno	1.26E+3	2.64E+3	5.87E+2	3.68E-2	3.96E+0	4.76E-1	1.51E-3	6.47E-4	1.23E-1					
125	Pentaclorobenzeno	4.09E+2	1.20E+3	1.44E+2	3.71E-1	5.07E+1	1.15E+0	3.92E-2	3.84E-2	1.74E+0					
126	Pentaclorofenol	5.08E+0	7.24E+0	3.92E-2	1.05E+1	7.08E+2	1.31E+0	2.25E+0	3.21E-4	4.79E+0					
127	Pentacloronitrobenzeno	1.96E+2	9.05E+1	4.34E+0	4.67E+1	3.98E+3	5.84E+1	1.16E-1	4.96E-2	2.61E+0					
128	Pentanaldeído														7.65E-1
129	(iso) Pentano														4.05E-1
130	Pentano														3.95E-1
131	(3) Pentanol														5.95E-1
132	(1) Penteno														9.77E-1
133	(cis-2) Penteno														1.12E+0
134	(trans-2) Penteno														1.12E+0
135	Perfluorobutano										8.60E+3				
136	Perfluorociclobutano										1.00E+4				
137	Perfluoroetano										1.19E+4				

Sobre a FEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa de Impacto Amb

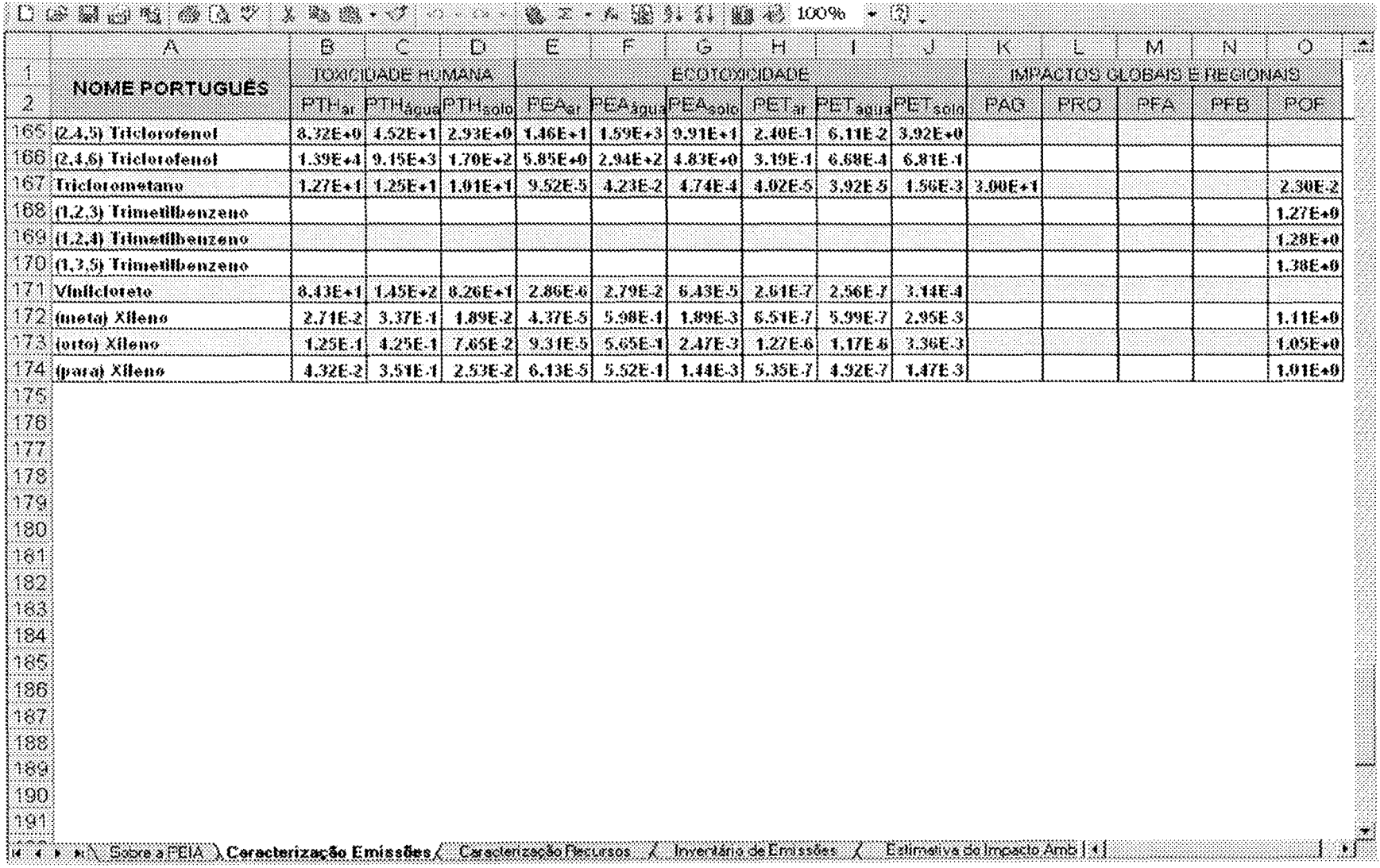
Figura 2.14 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1		TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
2	NOME PORTUGUÊS	PTH_{ar}	PTH_{agua}	PTH_{solo}	PEA_{ar}	PEA_{agua}	PEA_{solo}	PET_{ar}	PET_{agua}	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
138	Perfluorohexano										9.00E+3				
139	Perfluorometano										5.70E+3				
140	Perfluoropentano										8.90E+3				
141	Perfluoropropano										8.60E+3				
142	Propano														1.76E-1
143	(1) Propanol														5.61E-1
144	(iso) Propanol														1.88E-1
145	(1) Propilacetato														2.82E-1
146	(iso) Propilacetato														2.11E-1
147	(1) Propilbenzeno														6.36E-1
148	(iso) Propilbenzeno														5.00E-1
149	Propileno														1.12E+0
150	Propilenoglicol														4.57E-1
151	Propionaldeído														7.98E-1
152	Sulfeto de hidrogénio	2.20E-1													
153	(1,2,3,4) Tetraclorobenzeno	5.00E+1	1.56E+2	5.18E+0	1.04E-1	1.59E+1	1.03E-1	9.94E-3	9.34E-3	7.73E-1					
154	(1,2,3,5) Tetraclorobenzeno	4.63E+1	9.18E+1	1.38E+1	7.30E-2	1.43E+1	1.86E-1	1.79E-1	1.72E-1	1.19E+1					
155	(1,2,4,5) Tetraclorobenzeno	3.45E+1	1.80E+2	5.35E+0	7.31E-2	1.27E+1	8.97E-2	2.39E-1	2.27E-1	1.71E+1					
156	Tetracloroetileno	5.53E+0	5.72E+0	5.16E+0	4.13E-4	6.96E-1	2.23E-3	8.11E-3	7.94E-3	3.02E-1					2.90E-2
157	(2,3,4,6) Tetraclorofenol	2.88E+2	3.52E+1	1.60E+0	7.95E+1	5.18E+3	1.23E+2	3.14E-1	1.67E-3	9.73E-1					
158	Tetraclorometano	2.20E+2	2.20E+2	2.19E+2	2.52E-4	2.68E-1	5.64E-4	4.71E-4	4.67E-4	2.07E-3	1.80E+3	1.20E+0			
159	Tolueno	3.27E-1	3.03E-1	2.08E-1	7.04E-5	2.95E-1	1.05E-3	1.59E-5	1.42E-5	1.86E-2					6.37E-1
160	(1,2,3) Triclorobenzeno	1.31E+2	1.35E+2	5.42E+1	8.47E-3	4.03E+0	3.02E-2	7.50E-2	7.29E-2	7.97E+0					
161	(1,2,4) Triclorobenzeno	1.23E+2	1.23E+2	4.32E+1	9.85E-3	3.48E+0	3.22E-2	8.81E-3	8.55E-3	9.93E-1					
162	(1,3,5) Triclorobenzeno	1.20E+2	1.25E+2	5.17E+1	1.60E-2	5.00E+0	6.63E-2	1.87E-3	1.82E-3	2.19E-1					
163	(1,1,1) Tricloroetano	1.64E+1	1.62E+1	1.57E+1	1.22E-4	1.10E-1	3.73E-4	1.78E-4	1.75E-4	1.47E-3	1.40E+2	1.10E-1			9.00E-3
164	Tricloroetileno	3.44E+1	3.35E+1	3.16E+1	3.81E-5	9.70E-2	4.62E-4	4.72E-6	4.59E-6	2.14E-3					3.25E-1

Sobre a PEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa do Impacto Amb

Figura 2.15 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)



	NOME PORTUGUÊS	TOXICIDADE HUMANA			ECOTOXICIDADE						IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF
165	(2,4,5) Triclorofenol	8.32E+0	4.52E+1	2.93E+0	1.46E+1	1.59E+3	9.91E+1	2.48E-1	6.11E-2	3.92E+0					
166	(2,4,6) Triclorofenol	1.59E+4	9.15E+3	1.70E+2	5.85E+0	2.94E+2	4.83E+0	3.19E-1	6.68E-4	6.81E-1					
167	Triclorometano	1.27E+1	1.25E+1	1.01E+1	9.52E-5	4.23E-2	4.74E-4	4.02E-5	3.92E-5	1.56E-3	3.00E+1				2.30E-2
168	(1,2,3) Trimetilbenzeno														1.27E+0
169	(1,2,4) Trimetilbenzeno														1.28E+0
170	(1,3,5) Trimetilbenzeno														1.38E+0
171	Vinilcloreto	8.43E+1	1.45E+2	8.26E+1	2.86E-6	2.79E-2	6.43E-5	2.61E-7	2.56E-7	3.14E-4					
172	(meta) Xileno	2.71E-2	3.37E-1	1.89E-2	4.37E-5	5.98E-1	1.89E-3	6.51E-7	5.99E-7	2.95E-3					1.11E+0
173	(orto) Xileno	1.25E-1	4.25E-1	7.65E-2	9.31E-5	5.65E-1	2.47E-3	1.27E-6	1.17E-6	3.36E-3					1.05E+0
174	(para) Xileno	4.32E-2	3.51E-1	2.53E-2	6.13E-5	5.52E-1	1.44E-3	5.35E-7	4.92E-7	1.47E-3					1.01E+0

Sobre a FEIA | Caracterização Emissões | Caracterização Recursos | Inventário de Emissões | Estimativa do Impacto Amb

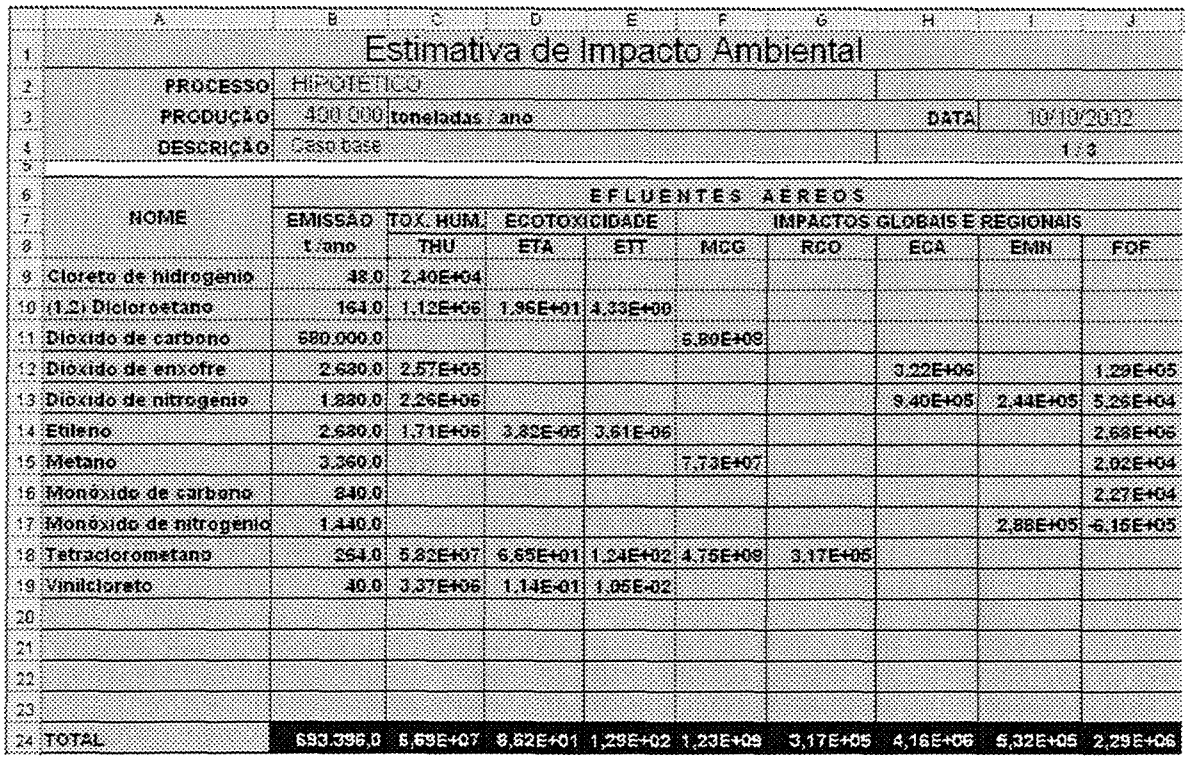
Figura 2.16 – Fatores de Caracterização das Emissões (continuação)

	A	B
1		USO DE RECURSOS I
2	NOME PORTUGUES	PRA
3	Actínio (Ac)	6,33E+13
4	Alumínio (Al)	1,00E-08
5	Antimónio (Sb)	1,00E+00
6	Árgónio (Ar)	4,71E-07
7	Arsénio (As)	9,17E-03
8	Bário (Ba)	1,06E-10
9	Berílio (Be)	3,19E-05
10	Bismuto (Bi)	7,31E-02
11	Boro (B)	4,67E-03
12	Bromo (Br)	6,67E-03
13	Cádmio (Cd)	3,30E-01
14	Cálcio (Ca)	7,08E-10
15	Cério (Ce)	5,32E-09
16	Cesium (Cs)	1,91E-05
17	Chumbo (Pb)	1,35E-02
18	Cloro (Cl)	4,86E-08
19	Cobalto (Co)	2,62E-05
20	Cobre (Cu)	1,94E-03
21	Cromo (Cr)	8,58E-04
22	Disprósio (Dy)	2,13E-06
23	Enxofre (S)	3,58E-04
24	Érbio (Er)	2,44E-06
25	Escândio (Sc)	3,96E-08
26	Estanho (Sn)	3,30E-02
27	Estrôncio (Sr)	1,12E-06
28	Európio (Eu)	1,33E-05
29	Ferro (Fe)	8,43E-08
30	Flúor (F)	2,96E-06
31	Fósforo (P)	8,44E-05
32	Gadolínio (Gd)	8,57E-07
33	Gálio (Ga)	1,03E-07
34	Germânio (Ge)	1,47E-06
35	Háfnio (Hf)	8,67E-07

	A	B
1		USO DE RECURSOS I
2	NOME PORTUGUES	PRA
36	Hélio (He)	1,48E+02
37	Hólmio (Ho)	1,30E-05
38	Índio (In)	9,03E-03
39	Iodo (I)	4,27E-02
40	Irídio (Ir)	3,23E+01
41	Itérbio (Yb)	2,13E-06
42	Ítrio (Y)	3,34E-07
43	Kriptónio (Kr)	2,09E+01
44	Lantânio (La)	2,13E-06
45	Lítio (Li)	9,23E-06
46	Lutécio (Lu)	7,66E-05
47	Magnésio (Mg)	3,73E-09
48	Manganês (Mn)	1,38E-05
49	Mercúrio (Hg)	4,95E-01
50	Molibdénio (Mo)	3,17E-02
51	Neodímio (Nd)	1,94E-17
52	Neónio (Ne)	3,35E-01
53	Nióbio (Nb)	2,31E-05
54	Níquel (Ni)	1,08E-04
55	Ósmio (Os)	1,44E+01
56	Ouro (Au)	8,95E+01
57	Paládio (Pd)	3,23E-01
58	Platina (Pt)	1,29E+00
59	Polónio (Po)	4,79E+14
60	Potássio (K)	3,13E-08
61	Praseodímio (Pr)	2,85E-07
62	Prata (Ag)	1,84E+00
63	Protactínio (Pa)	9,77E+06
64	Rádio (Ra)	2,36E+07
65	Radónio (Rn)	1,20E+20
66	Rénio (Re)	7,66E-01
67	Ródio (Rh)	3,23E+01
68	Rubídio (Rb)	2,36E-09

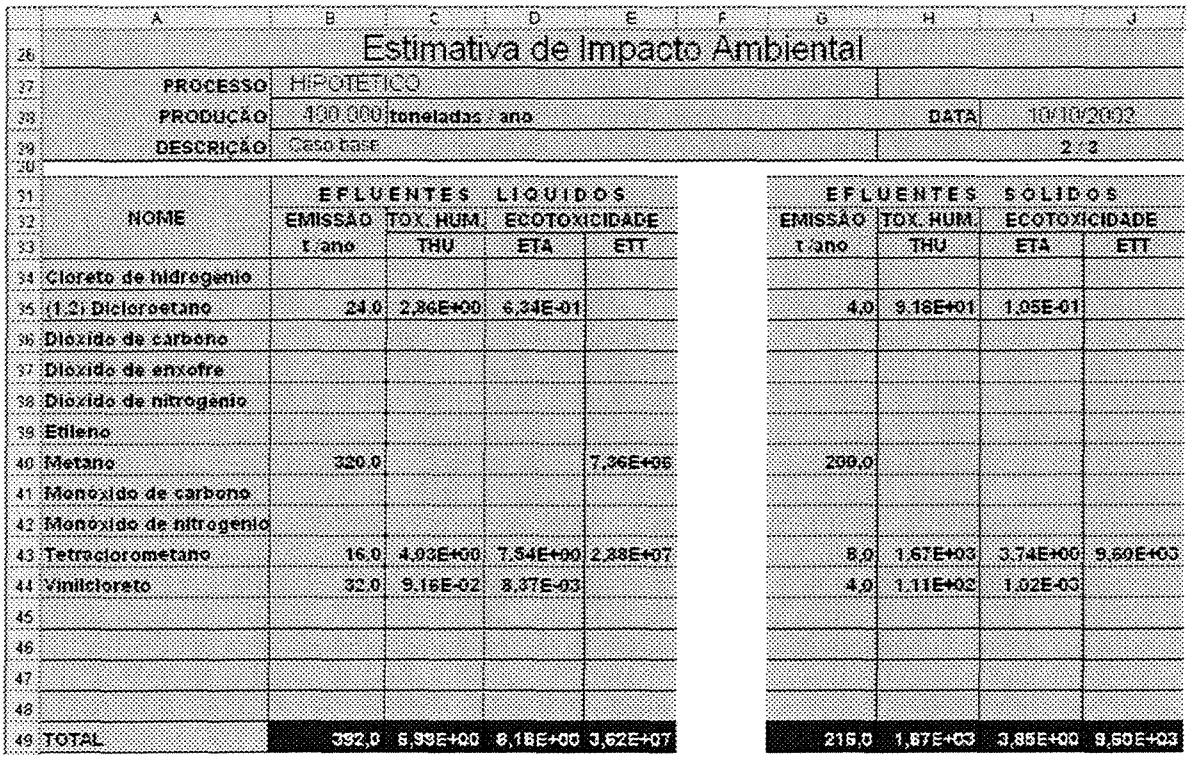
	A	B
1		USO DE RECURSOS I
2	NOME PORTUGUES	PRA
69	Rutênio (Ru)	3,23E+01
70	Samário (Sm)	5,32E-07
71	Selénio (Se)	4,75E-01
72	Silício (Si)	2,99E-11
73	Sódio (Na)	8,24E-11
74	Tálio (Tl)	5,05E-05
75	Tântalo (Ta)	6,77E-05
76	Telúrio (Te)	5,23E+01
77	Térbio (Tb)	2,36E-05
78	Titânio (Ti)	4,40E-08
79	Tório (Th)	2,08E-07
80	Túlio (Tm)	8,31E-05
81	Tungsténio (W)	1,17E-02
82	Urânio (U)	2,97E-03
83	Vanádio (V)	1,16E-06
84	Xenónio (Xe)	1,75E+04
85	Zinco (Zn)	9,92E-04
86	Zircónio (Zr)	1,86E-05
87	Bauxita	2,10E-09
88	Carvão	1,34E-02
89	Gás Natural	1,87E-02
90	Lignite	8,71E-03
91	Petróleo cru	2,01E-02
92	Chumbo (minério)	8,77E-04
93	Cobre (minério)	2,20E-05
94	Cromo (minério)	2,58E-04
95	Estanho (minério)	3,30E-06
96	Ferro (minério)	4,80E-08
97	Manganês (minério)	6,20E-06
98	Molibdénio (minério)	3,17E-05
99	Níquel (minério)	1,61E-06
100	Zinco (minério)	3,95E-05
101		

Figura 2.17 – Fatores de Caracterização do Uso de Recursos Naturais



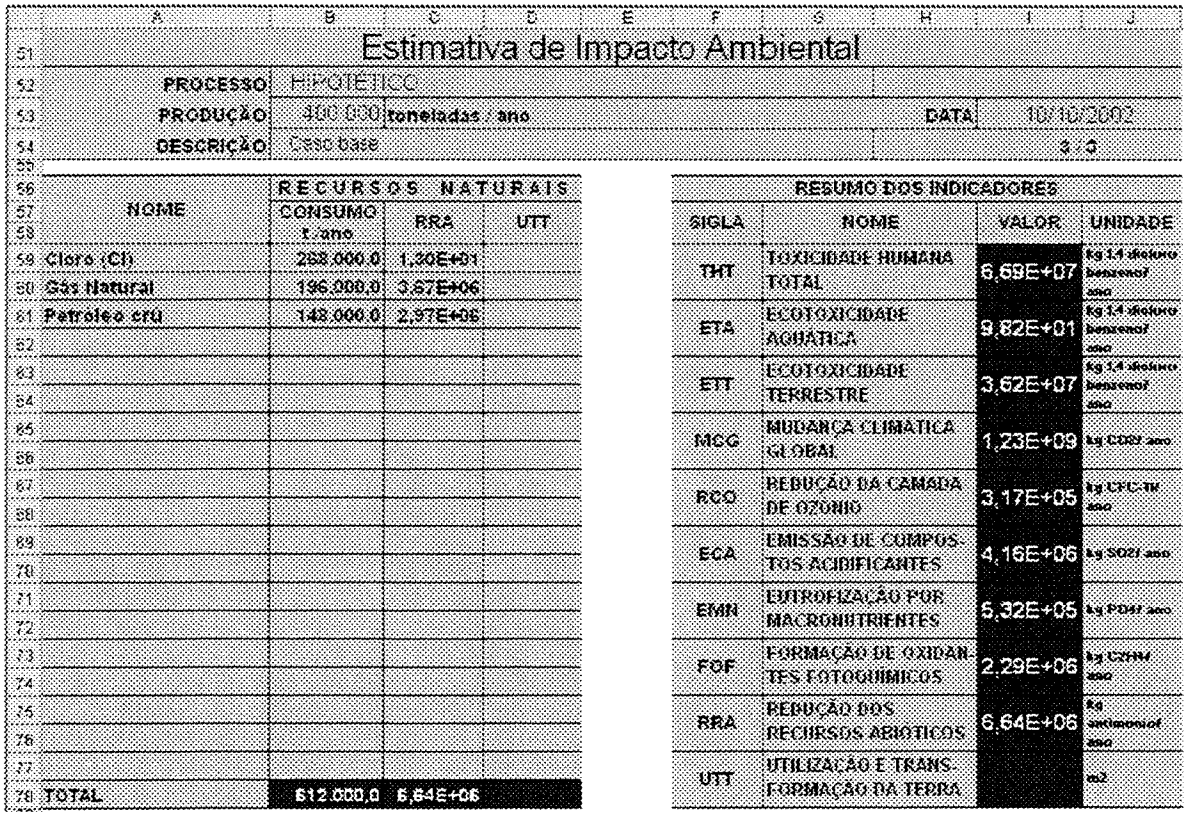
	Estimativa de Impacto Ambiental								
PROCESSO	HIPOTETICO								
PRODUÇÃO	400.000	toneladas / ano					DATA	10/10/2002	
DESCRIÇÃO	Caso base							1 / 3	
NOME	EFLUENTES AEREOS								
	EMISSÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
	t / ano	THU	ETA	ETT	MCG	RCO	ECA	EMN	FOF
Cloreto de hidrogenio	48,0	2,40E+04							
(1,2) Dicloroetano	164,0	1,12E+06	1,95E+01	4,33E+00					
Dioxido de carbono	680.000,0				6,80E+09				
Dioxido de enxofre	2.630,0	2,57E+05					3,22E+06		1,29E+05
Dioxido de nitrogenio	1.880,0	2,26E+06					9,40E+05	2,44E+05	5,26E+04
Etileno	2.630,0	1,71E+06	3,82E-05	3,61E-06					2,63E+06
Metano	3.360,0				7,73E+07				2,02E+04
Monoxido de carbono	240,0								2,27E+04
Monoxido de nitrogenio	1.440,0							2,88E+05	6,15E+05
Tetraclorometano	264,0	5,82E+07	6,65E+01	1,24E+02	4,75E+08	3,17E+05			
Vinilcloreto	40,0	3,37E+06	1,14E-01	1,05E-02					
TOTAL	693.396,0	6,69E+07	8,62E+01	1,29E+02	1,23E+09	3,17E+05	4,16E+06	5,32E+05	2,29E+06

Figura 2.18 – Estimativa de Impacto Ambiental



	Estimativa de Impacto Ambiental								
PROCESSO	HIPOTETICO								
PRODUÇÃO	400.000	toneladas / ano					DATA	10/10/2002	
DESCRIÇÃO	Caso base							2 / 3	
NOME	EFLUENTES LIQUIDOS				EFLUENTES SOLIDOS				
	EMISSÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		EMISSÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		
	t / ano	THU	ETA	ETT	t / ano	THU	ETA	ETT	
Cloreto de hidrogenio									
(1,2) Dicloroetano	24,0	2,36E+00	6,24E-01		4,0	9,16E+01	1,05E-01		
Dioxido de carbono									
Dioxido de enxofre									
Dioxido de nitrogenio									
Etileno									
Metano	320,0			7,36E+05	209,0				
Monoxido de carbono									
Monoxido de nitrogenio									
Tetraclorometano	16,0	4,03E+00	7,54E+00	2,38E+07	8,0	1,67E+03	3,74E+00	9,60E+03	
Vinilcloreto	32,0	9,16E-02	8,37E-03		4,0	1,11E+02	1,02E-03		
TOTAL	392,0	6,99E+00	8,18E+00	3,62E+07	215,0	1,67E+03	3,85E+00	9,60E+03	

Figura 2.19 – Estimativa de Impacto Ambiental (continuação)



Estimativa de Impacto Ambiental

PROCESSO	HIPOTÉTICO
PRODUÇÃO	400.000 toneladas / ano
DESCRIÇÃO	Caso base
DATA	10/10/2002

NOME	RECURSOS NATURAIS CONSUMO t / ano	RRA	UTT
Cloro (Cl)	268.000,0	1,20E+01	
Gás Natural	196.000,0	3,67E+06	
Petróleo cru	148.000,0	2,97E+06	
TOTAL	612.000,0	6,64E+06	

RESUMO DOS INDICADORES			
SIGLA	NOME	VALOR	UNIDADE
THT	TOXICIDADE HUMANA TOTAL	6,69E+07	kg 1,4 dicloro benzeno/ ano
ETA	ECOTOXICIDADE AQUÁTICA	9,82E+01	kg 1,4 dicloro benzeno/ ano
ETT	ECOTOXICIDADE TERRESTRE	3,62E+07	kg 1,4 dicloro benzeno/ ano
MCG	MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL	1,23E+09	kg CO2/ ano
RCO	REDUÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO	3,17E+05	kg CFC-11/ ano
ECA	EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES	4,16E+06	kg SO2/ ano
EMN	EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES	5,32E+05	kg PO4/ ano
FOF	FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	2,29E+06	kg C2H4/ ano
RRA	REDUÇÃO DOS RECURSOS ABIÓTICOS	6,64E+06	kg antimonio/ ano
UTT	UTILIZAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DA TERRA		m2

Figura 2.20 – Estimativa de Impacto Ambiental (continuação)

2.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foram descritos diferentes aspectos relacionados com a quantificação do impacto ambiental de processos químicos.

O primeiro aspecto apresentado refere-se à estrutura matemática que deve embasar a criação dos indicadores ambientais pretendidos e a subseqüente agregação destes indicadores em um único índice ambiental.

O segundo aspecto diz respeito à seleção das categorias de impacto representativas e dos indicadores correspondentes. A qualidade deste modelo está diretamente associada à obtenção de Fatores de Caracterização confiáveis.

Além das diferenças conceituais entre o método apresentado para a estimativa do impacto ambiental e os métodos de avaliação econômica de processos químicos, ambos estão ainda sujeitos às incertezas nos parâmetros

empregados e à utilização de julgamentos de valor subjetivos. As principais diferenças na aplicação destes conceitos estão:

a) na disponibilidade de dados (no caso ambiental, os dados necessários ainda são muito escassos);

b) no grau de incerteza (os dados econômicos normalmente são conhecidos com maior precisão); e,

c) na familiaridade com a atribuição de valores (a definição de taxas de juros é um processo menos etéreo que a seleção de pesos entre diferentes indicadores ambientais).

Finalmente, foi apresentado um método que permite a estimativa do impacto ambiental de um processo químico, uma vez conhecidas as correntes de recursos naturais que entram no processo e as correntes de resíduos que saem do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, D. T.; SHONNARD, D. R. *Green Engineering - Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2002.

BAUER, P. E.; MACIEL FILHO, R. Incorporação de critérios de impacto ambiental no projeto e a na operação de processos químicos. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química,* XIV, 2002, Natal. *Anais*... Natal : Rio Grande do Norte, 2002. CD-ROM.

BUFALINI, J. J.; DODGE, M. C. Ozone-forming potential of light saturated hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, v. 17, n.1, p. 308-311, 1983.

CANTER, L. W. *Environmental Impact Assessment*. 2. ed. New York : McGraw-Hill. 1997.

CARTER, W. P. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v. 44, p. 881-899, 1994.

CARTER, W. P.; ATKINSON, R. A computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science and Technology*, v. 23, p. 864-880, 1989.

DERWENT, M. C.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmospheric Environment*, v. 30, n.2, p. 181-199, 1996.

DERWENT, M. C.; JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M.; PILLING, M. J. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, v. 32, n.14/15, p. 2429-2441, 1998.

DODGE, M. C. Combined effects of organic reactivity and NMHC/NO_x ratio on photo-chemical oxidant formation - a modeling study. *Atmospheric Environment*, v. 18, p. 1857-1863, 1984.

FINNVEDEN, G.; ÖSTLUND, P. Exergies of natural resources in life-cycle assessment and others applications. *Energy*, v. 22, n. 9, p. 923-931, 1997.

FISCHER, D. A.; HALES, C. H.; FILKIN, D. L.; KO, M. K. W.; SZE, N. D.; CONNEL, P. S.; WUEBBLES, D. J.; ISAKSEN, I. S. A.; STORDAL, F. Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on stratospheric ozone. *Nature*, v. 344, p. 508-512, 1990a.

FISCHER, D. A.; HALES, C. H.; WANG, W. C.; KO, M. K. W.; SZE, N. D. Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on global warming. *Nature*, v. 344, p. 513-516, 1990b.

GUINÉE, J. B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; KLEIJN. R.; DE KONING, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO DE HAES, H. A.; DE BRUIJN, H.; VAN DUIN, R.; HUIJBREGTS, M. A. J. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002.

HEIJUNGS, R.; GUINÉE, J.; HUPPES, G. *Impact Categories for natural and land use*. CML Report 138. Leiden : Centre of Environmental Science, Leiden University. 1997.

HERTWICH, Edgar Günther. *Toxic Equivalence: Addressing Human Health Effects in Life Cycle Impact Assessment*. Berkeley, 1999. Dissertação (Doctor of Philosophy in Energy and Resources) - Graduate Division, University of California.

HOUGHTON, J. T.; MEIRA FILHO, L. G.; BRUCE, J.; LEE, H.; CALLANDER, B. A.; HAITES, E.; HARRIS, N.; MASKELL, K. (Ed.) *Climate change 1994. Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 Emissions scenarios*. Cambridge, UK : Cambridge University Press. 1994.

HOUGHTON, J. T.; MEIRA FILHO, L. G.; CALLANDER, B. A.; HARRIS, N.; KATTENBERG, A.; MASKELL, K. (Ed.) *Climate change 1995: the science of climate change*. Cambridge, UK : Cambridge University Press. 1996.

HUIJBREGTS, M. A. J. *Priority Assessment of Toxic Substances in the frame of LCA. Development and application of the multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA*. IVAM Environmental Research Report. Amsterdam : Interfaculty Department of Environmental Science, University of Amsterdam. 1999.

HUIJBREGTS, M. A. J. *Priority Assessment of Toxic Substances in the frame of LCA. Time horizon dependency in toxicity potentials calculated with the multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA*. IVAM Environmental Research Draft Report. Amsterdam : Interfaculty Department of Environmental Science, University of Amsterdam. 2000.

HUIJBREGTS, M. A. J.; THISSEN, U.; GUINÉE, J. B.; JAGER, T.; KALF, D.; VAN DER MEENT, D.; RAGAS, A. M. J.; WEGENER SLEESWIJK, A.; REIJNDERS, L. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with nested multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA. *Chemosphere*, v. 41, p. 541-573, 2000.

ISO International Standard 14001, Environmental Management Systems – Specification with guidance for use, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1996.

ISO International Standard 14031, Environmental Management – Environmental Performance Evaluation – Guidelines, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1999.

ISO International Standard 14041, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Goal and scope definition and inventory analysis, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1998.

ISO International Standard 14042, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life Cycle Impact Assessment, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1999.

ISO International Standard 14043, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life Cycle Interpretation, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1999.

JAPAR, S. M.; WALLINGTON, T. J.; RUDY, S. J.; CHANG, T. Y. Ozone-forming potential of a series of oxygenated organic compounds. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 415-420, 1991.

JASCH, C. Environmental performance evaluation and indicators. *Journal of Cleaner Production*, v. 8, p. 79-88, 2000.

JENKIN, M. E.; HAYMAN, G. D. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment*, v. 33, n.1, p. 1275-1293, 1999.

JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M.; PILLING, M. J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. *Atmospheric Environment*, v. 31, n.1, p. 81-104, 1997.

JIA, C. Q.; DI GUARDO, A.; MACKAY, D. Toxic Release Inventories: Opportunities for Improved Presentation and Interpretation. *Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 2, p. A86-A91, 1996.

JOHNSON, E. Global warming from HFC. *Environment Impact Assessment Review*, v. 18, p. 485-492, 1998.

JUNG, E. J.; KIM, J. S.; RHEE, S. K. The measurement of corporate environmental performance and its application to the analysis of efficiency in oil industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, p. 551-563, 2001.

KOLLER, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Comparison of methods for assessing human health and the environmental impact in early phases of chemical process development. IN: *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10*, p. 931-936, 2000.

LASHOFF, D. A.; AHUJA, D. R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, v. 344, p. 529-531, 1990.

LINDEIJER, E. Review of land use impact methodologies. *Journal of Cleaner Production*, v. 8, p. 273-281, 2000.

MACKAY, D. *Multimedia Environmental Models, The Fugacity Approach*. 2. ed. Boca Raton : Lewis Publishers. 2001.

MADDALENA, R. L.; McKONE, T. E.; LAYTON, D. W.; HSIEW; D. H. Comparison of Multi-Media Transport and Transformation Models: Regional Fugacity Model vs. CalTOX. *Chemosphere*, v. 30, n. 5, p. 869-889, 1995.

MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric Sink for Chlorofluormethanes: Chlorine Atom-Catalyzed Destruction of Ozone. *Nature*, v. 249, p. 810-812, 1974.

MONTZKA, S. A.; BUTLER, J. H.; ELKINS, J. W.; THOMPSON, T. M.; CLARKE, A. D.; LOCK, L. T. Present and future trends in atmospheric burden of ozone-depleting halogens. *Nature*, v. 398, p. 690-694, 1999.

MÜLLER-WENCK, R. *Land Use - The Main Threat to Species, How to Include Land Use in LCA*. Amsterdam, 1998. IWÖ Diskussionsbreitag n. 64. Institut für Wirtschaft und Ökologie, Universität St. Gallen.

NBRISO Norma Brasileira 14040, Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura, São Paulo : Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1997.

OLSTHOORN, X.; TYTECA, D.; WEHRMEYER, W.; WAGNER, M. Environmental indicators for business: a review of the literature and standardisation methods. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, p. 453-463, 2001.

OTT, W. R. *Environmental Indices – Theory and Practice*. Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Publishers. 1978.

PENNINGTON, D. W.; YUE, P. L. Options for comparison of process design alternatives in the context of regional toxicological impacts. *Journal of Cleaner Production*, v. 8, p. 1-9, 2000.

POTTING, J.; SCHOPP, W.; BLOK, K.; HAUSCHILD, M. Comparison of the acidifying impact from emissions with different regional origin in life-cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 61, p. 155-162, 1998.

PRATT, G. C.; GERBEC, P. R.; LIVINGSTON, S. K.; OLIAEI, F.; BOLLWEG, G. L.; PATERSON, S.; MACKAY, D. An indexing system for comparing toxic air pollutants based upon their potential environmental impacts. *Chemosphere*, v. 27, n. 8, p. 1359-1379, 1993.

SHONNARD, D. R.; HIEW, D. S. Comparative Environmental Assessment of VOC Recovery and Recycle Alternatives for a Gaseous Waste Stream. *Environmental Science and Technology*, v. 52, n. 24, p. 5222-5228, 2000.

SIKDAR, S. K.; EL-HALWAGI, M. M. *Process design tools for the environment.* New York : Taylor & Francis. 2001.

SOLOMON, S.; ALBRITTON, D. L. Time dependent ozone depletion potentials for short and long-term forecasts. *Nature*, v. 357, p. 33-37, 1992.

STOLARSKI, R. S.; CICERONE, R. J. Stratospheric Chlorine: A Possible Sink for Ozone. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 52, p. 1610-1616, 1974.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry - Introduction emphasizing chemical equilibria in natural water.* 2. ed. New York : John Wiley & Sons. 1981.

TYTECA, D. On the Measurement of Environmental Performance of Firms - A Literature Review and a Productive Efficiency Perspective. *Journal of Environmental Management*, v. 46, p. 281-308, 1996.

VELEVA, V.; ELLENBECKER, M. Indicators for sustainable production: framework and methodology. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, p. 519-549, 2001.

VELEVA, V.; HART, M.; GREINER, T.; CRUMBLEY, T. Indicators for sustainable production. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, p. 447-452, 2001.

WOFSY, S. C.; McELROY, M. B. HO_x, NO_x and ClO_x: Their Role in Atmospheric Photochemistry. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 52, p. 1582-1591, 1974.

ZAVERY, Raul A. *Development and Evaluation of a Comprehensive Tropospheric Chemistry Model for Regional and Global Applications.* Blacksburg, Virginia, 1997. Dissertação (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - Virginia Polytechnic Institute and State University.

3 ALOCAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL AO PROCESSO QUÍMICO

3.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi apresentado um método para o cálculo de um conjunto de indicadores ambientais, a partir do consumo de recursos naturais e dos resíduos gerados pelo processo químico analisado, considerando a contribuição de cada substância componente deste resíduo. No presente capítulo, serão vistas a determinação das diferentes correntes de resíduos de um processo e a correspondente alocação do impacto ambiental a estas correntes.

Para que a determinação do impacto ambiental de um processo químico seja a mais precisa possível, é necessária uma sistemática de cálculo abrangente. Esta sistemática deve fornecer, além das correntes de resíduos, normalmente determinadas e que são diretamente ligadas à área de processo, a estimativa das emissões fugitivas e das emissões secundárias. A estimativa destas emissões aéreas tem sido completamente ignorada nas aplicações de modelagem e simulação atuais. Entretanto, estas emissões representam um impacto ambiental bastante significativo, sendo que apenas as emissões fugitivas respondem por cerca de 40-60% de todas as emissões aéreas na indústria química (ALLEN e ROSSELOT, 1997; SIEGELL, 1998).

Uma vez computada a quantidade total de resíduos de um processo, o método apresentado no capítulo anterior, para o cálculo dos diferentes indicadores ambientais, poderá ser aplicado às correntes materiais e de energia efluentes do processo. Esta aplicação permitirá a determinação de um conjunto de indicadores de impacto ambiental, ou mesmo de um único índice agregado para o processo.

Inicialmente, será apresentada na seção 3.2 a sistemática de determinação da quantidade de resíduos de um processo químico, com o auxílio da planilha Microsoft Excel, compreendendo o cálculo das correntes de processo e também as emissões aéreas fugitivas e secundárias mencionadas acima, e que normalmente não são previstas em simulações de processo.

A seguir, na seção 3.3, será apresentado o método de alocação do impacto ambiental às correntes efluentes do processo. Este método compreende as correntes materiais e de energia.

Finalmente, a metodologia completa, abrangendo a estimativa da quantidade de resíduos e dos indicadores ambientais associados a estes resíduos, será apresentada na seção 3.4, com o caso de estudo da produção de clorometanos, inicialmente a partir da produção do monoclorometano, pelo processo de hidrocloração do metanol, e após, através da integração com o processo de cloração do monoclorometano.

3.2 DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE UM PROCESSO QUÍMICO

Os resíduos de um processo são divididos, conforme o compartimento ambiental para os quais são transferidos, em resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas (aéreas).

Como descrito no capítulo anterior, as emissões aéreas de um processo químico causam um impacto ambiental mais abrangente que os outros resíduos. Além disto, são provenientes de um número bem maior de fontes diferentes. Estas fontes podem ser pontuais, ou seja, perfeitamente localizadas, ou não-pontuais (distribuídas dentro de uma determinada área industrial). A forma de classificação destas fontes não é suficientemente clara, havendo diferenças de interpretação dentro da escassa literatura existente.

Neste trabalho, as emissões gasosas serão divididas em emissões primárias, emissões fugitivas e emissões secundárias. As emissões primárias são aquelas provenientes de fontes pontuais diretamente relacionadas com o processo químico.

As emissões fugitivas são originadas em vazamentos de equipamentos diversos (válvulas, compressores, bombas, flanges, entre outros) e, portanto, estão distribuídas ao longo de toda a área do processo. Alguns autores (ALLEN e SHONNARD, 2002) consideram as emissões fugitivas como emissões primárias (neste caso, são emissões primárias não-pontuais).

As emissões secundárias, conforme definido pela Associação Norte-americana de Produtores de Substâncias Químicas - CMA (CHEMICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION, 1990), ocorrem como resultado da construção e operação de uma fonte estacionária, mas não são provenientes diretamente da própria fonte. De acordo com esta definição, as emissões secundárias abrangeriam todas as fontes não relacionadas diretamente ao processo, englobando, principalmente, as emissões de operações de transferência de materiais, áreas de estocagem, áreas de tratamento de efluentes líquidos e áreas de geração de vapor e energia. Algumas publicações (ALLEN e ROSSELOT, 1997), entretanto, tratam como emissões secundárias apenas aquelas provenientes do tratamento de efluentes, excluindo desta classificação as outras fontes. As emissões secundárias podem ser pontuais, como no caso das procedentes de tanques de estocagem, ou não-pontuais, como as originadas em tanques de clarificação e bacias de equalização e de aeração.

Uma das principais preocupações na indústria química em relação às emissões aéreas são os Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Estes compostos são hidrocarbonetos na faixa C2-C6 e potenciais reagentes fotoquímicos na atmosfera, ou seja, precursores da formação de ozônio nas camadas mais baixas da atmosfera. O metano, o etano e alguns outros compostos orgânicos com baixa reatividade são excluídos desta definição, ficando dentro da categoria de Compostos Orgânicos Totais (COT).

Na tabela 3.1 (SIEGELL, 1998) estão apresentadas as faixas típicas de emissões aéreas das principais fontes de COV em processos químicos (os valores específicos relativos uma determinada planta dependem da configuração do processo e das medidas de controle ambiental existentes).

Tabela 3.1 Principais fontes de emissão de COV em processos químicos

FONTE	PERCENTAGEM TÍPICA
Emissões fugitivas	40-60
Operações de transferência	20-30
Tratamento de efluentes	5-15
Tanques de estocagem	5-15
Emissões de processo	5-15

Na figura 3.1, a distribuição das diferentes fontes de emissões de um processo químico genérico é apresentada esquematicamente.

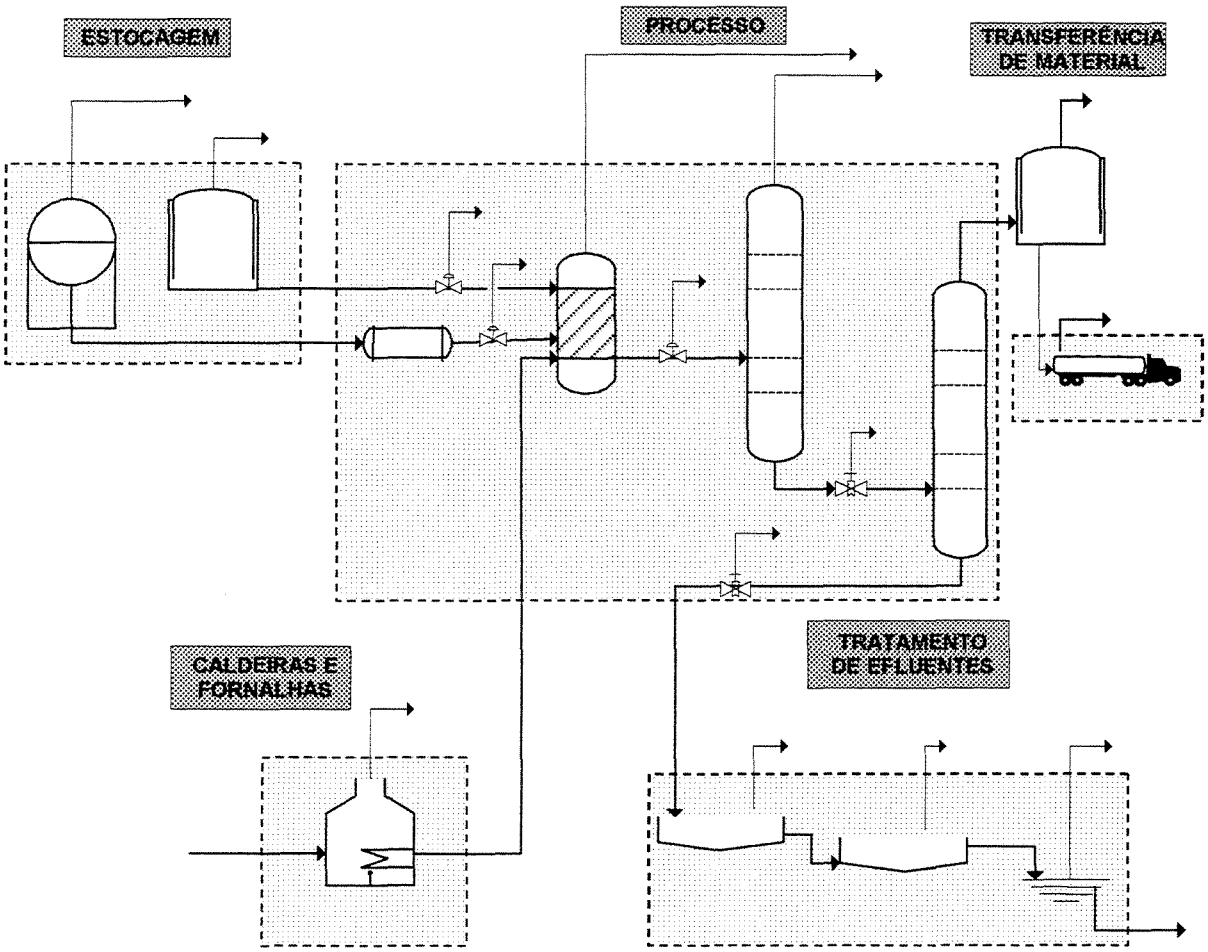


Figura 3.1 – Fontes de emissões de um processo químico

As correntes de resíduos sólidos, de efluentes líquidos e de emissões aéreas primárias são fontes pontuais diretamente relacionadas com o processo produtivo, tais como, por exemplo, chaminé de exaustão de fornalhas e sistemas de purga e de alívio. Além destas, as outras fontes pontuais de um processo são as emissões secundárias em áreas de estocagem e em operações de transferência de materiais. A principal fonte de emissão secundária não-pontual é a relativa à área de tratamento de efluentes. E finalmente, as emissões fugitivas representam a maior parcela de emissões não-pontuais.

3.2.1 FONTES PRIMÁRIAS DE EMISSÕES

O uso de recursos computacionais para a modelagem e simulação de processos químicos é um conhecimento já devidamente apresentado na literatura há bastante tempo (CROWE et al., 1971; FRANKS, 1972; WELLS e ROBSON, 1973; MYERS e SEIDER, 1976; HUSAIN, 1986). Igualmente, a utilização dos modernos simuladores de processos comerciais está sendo documentada na literatura mais recente (BIEGLER, GROSSMANN e WESTERBERG, 1997; SEADER, SEIDER e LEWIN, 1999; TURTON et al., 2003).

Em estudos de modelagem e simulação, as correntes de resíduos sólidos, de efluentes líquidos e de emissões aéreas primárias são claramente definidas, caracterizadas e quantificadas. As informações necessárias para perfeita definição das emissões do processo são obtidas diretamente do fluxograma de processo.

Desta forma, a caracterização do impacto ambiental dos efluentes líquidos e das emissões aéreas provenientes de fontes primárias (correntes geradas nos principais equipamentos do processo químico), com o auxílio de recursos computacionais, é uma importante aplicação potencial, porém ainda pouco explorada dentro da engenharia química.

As emissões aéreas primárias estão associadas aos principais equipamentos do processo, compreendendo as áreas de conversão (reatores) e de separação (em especial, colunas de destilação). As emissões destas fontes

primárias podem ser descarregadas diretamente na atmosfera, ou enviadas para sistemas de recuperação ou de abatimento.

As emissões gasosas das áreas de conversão são provenientes diretamente dos reatores ou de equipamentos associados como, por exemplo, condensadores, absorvedores e adsorvedores, destinados à recuperação de reagentes para reciclo e não diretamente relacionados com a purificação de produtos. As fontes potenciais de emissões de áreas de conversão são:

- Respiros de reatores em fase líquida;
- Respiros de equipamentos de recuperação de reatores em fase líquida (reagentes, produtos e subprodutos podem ser recuperados por razões econômicas ou ambientais).
- Respiros de reatores em fase gasosa após equipamentos de recuperação (estes reatores sempre têm, pelo menos, um equipamento de recuperação).
- Gases de exaustão de equipamentos de combustão aplicados a correntes provenientes de reatores.

Segundo Smith e Petela (1992), sob condições normais de operação, as principais causas de efluentes são:

- Uma reação primária entre os componentes da alimentação;
- Uma reação secundária subseqüente à reação primária;
- Impurezas na alimentação;
- Degradação ou perda de catalisador durante a limpeza; e,
- Reciclo ineficiente dos reagentes não-reagidos de volta para o reator.

As áreas de conversão podem apresentar uma ou mais correntes de efluentes aéreos, com uma grande variabilidade na taxa de emissão, composição, conteúdo energético e concentração de COV. Processos envolvendo reações de oxidação parcial, normalmente em reatores catalíticos, são fontes potenciais de emissão para a atmosfera de grandes quantidades de material inerte. Quando esta oxidação é realizada com ar, a emissão consiste, predominantemente, de nitrogênio, usualmente com pequena concentração de COV.

As áreas de separação (especialmente as colunas de destilação) produzem duas ou mais correntes de saída com concentrações diferentes da concentração da corrente de entrada, mediante uma redistribuição dos componentes entre as fases líquida e gasosa. Estes processos distinguem-se, entre outros fatores, pelo modo de operação (batelada ou contínuo), pressão (abaixo, acima ou à pressão atmosférica), número de estágios, introdução de gases inertes ou vapor, e o uso de auxiliares de separação (destilação extrativa).

A liberação de COV acontece quando gases não-condensáveis (O_2, N_2, CO_2, e compostos orgânicos com pontos de ebulição bastante baixos) são emitidos, arrastando hidrocarbonetos mais pesados. Parte destas correntes pode ser retida com equipamentos de recuperação, tais como lavadores, adsorvedores e condensadores secundários. Os principais pontos de emissão nas áreas de separação são:

- condensadores;
- vasos de acumulação;
- ejetores de vapor; e,
- bombas de vácuo.

A quantidade total de gases emitida em processos de separação depende do volume de ar liberado em colunas de vácuo, do volume de gás inerte utilizado, volumes e tipos (propriedades físicas) de gases componentes da alimentação e das condições de operação do condensador e dos outros equipamentos de recuperação.

Para estudos preliminares, é possível a utilização de estimativas baseadas em fatores de emissão médios, determinados para diferentes conjuntos de processos industriais. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000) tem compilado dados e estabelecido valores para esses fatores de emissão.

Além das emissões pontuais, associadas aos equipamentos mencionados acima, as emissões restantes (emissões fugitivas e emissões secundárias) são normalmente desconsideradas nos estudos de simulação apresentados na

literatura. Estas emissões têm uma importância significativa, conforme mostrado na tabela 3.1. O método para sua determinação será descrito a seguir.

3.2.2 EMISSÕES FUGITIVAS

Ao contrário das emissões pontuais que podem ser medidas diretamente, as emissões fugitivas, originárias de vazamentos em equipamentos de processo (válvulas, compressores, bombas, flanges, entre outros), não estão confinadas espacialmente. De acordo com a EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994b) uma emissão fugitiva é um vazamento que registra mais que 10.000 ppmv em um analisador de hidrocarbonetos na fonte de emissão. Na figura 3.2 (SIEGELL, 1997) é apresentada uma distribuição típica das fontes de emissões fugitivas.

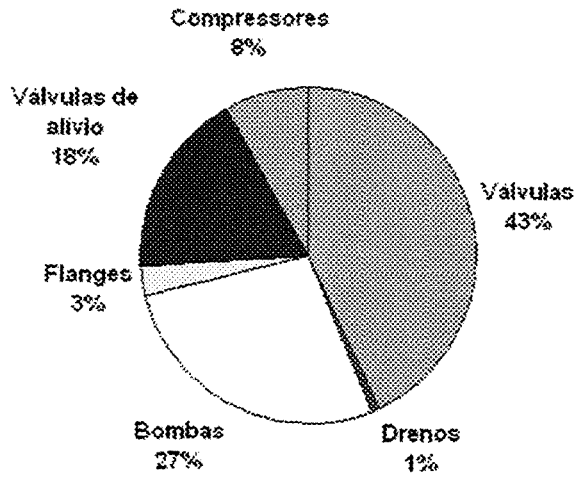


Figura 3.2 - Distribuição típica das fontes de emissões fugitivas

Em razão da dificuldade de determinação ou medição direta, alguns métodos de estimativas das emissões fugitivas vem sendo utilizados. A EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996) propôs quatro diferentes métodos, mostrados na figura 3.3.

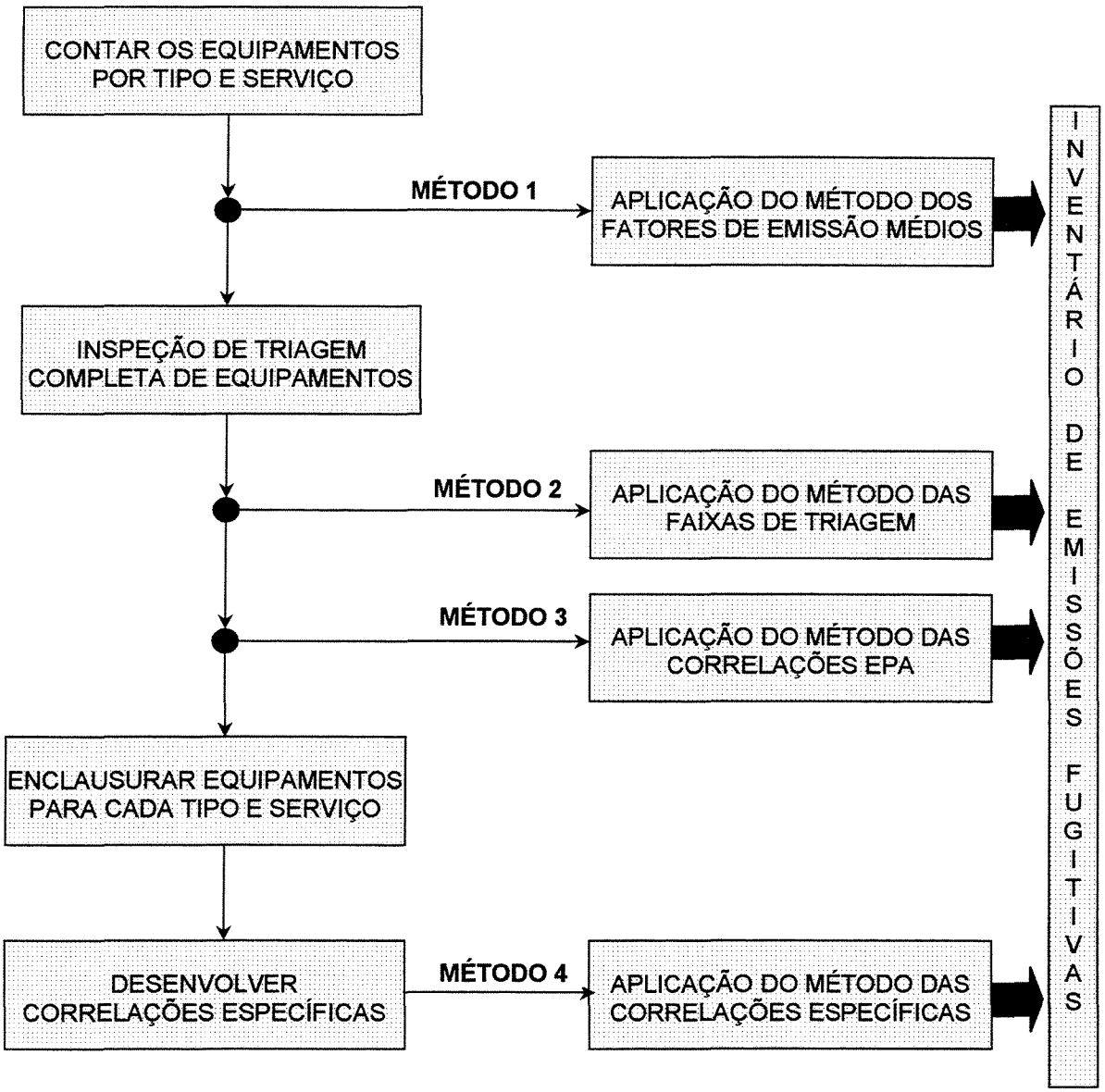


Figura 3.3 - Métodos alternativos para estimativa de emissões fugitivas

Estes métodos podem ser utilizados para a estimativa de emissões provenientes de vazamentos em equipamentos de processo (emissões fugitivas de COT ou COV). Estes métodos apresentam um grau crescente de precisão e complexidade. Quanto mais refinado é o método, mais dados de campo são necessários (CUNNINGHAM, 1995).

Todos os métodos propostos são especialmente aplicáveis para a determinação de emissões ao nível de uma planta química (em um conjunto

razoavelmente significativo de equipamentos), não sendo recomendável seu uso na determinação de emissão de equipamentos de forma individualizada.

Como pode ser visto na figura 3.3, para aplicação de qualquer um dos métodos propostos, é necessária uma contagem precisa da quantidade de cada tipo de equipamento potencialmente emissor (principalmente válvulas, bombas, flanges e compressores). Adicionalmente, para alguns tipos de equipamentos, esta contagem deve ser feita separadamente por serviço executado (gás, líquido leve ou líquido pesado).

Exceto no caso do método dos Fatores de Emissão Médios, todos os outros métodos requerem uma inspeção completa dos equipamentos da planta. Durante esta inspeção, são feitas coletas de amostra do vazamento de cada equipamento, com aparelho de monitoramento portátil, para obtenção de valores de triagem. Valores de triagem são medidas de concentração (em ppmv) que fornecem uma indicação da taxa de emissão de cada equipamento. Além destes dados, para o método das correlações específicas é necessário um procedimento de enclausuramento, onde cada tipo de equipamento é enclausurado (ensacado) e as emissões são captadas e medidas. Os valores de triagem e as taxas de emissão medidas para cada tipo de equipamento são usados para estabelecer correlações específicas para a planta estudada. Estas correlações fornecem estimativas da taxa de emissão em função do valor de triagem.

Estes métodos são aplicáveis, em princípio, para qualquer tipo de indústria química. Entretanto, diferentes conjuntos de fatores de emissão e correlações têm sido desenvolvidos para grupos de processos específicos.

3.2.2.1 Método dos Fatores de Emissão Médios

Este método é baseado em Fatores de Emissão Médios, determinados pela EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b) a partir de estudos em 13 refinarias de petróleo, 24 tipos diferentes de processos orgânicos (pertencentes à chamada Indústria de Produção de Compostos Orgânicos Sintéticos - SOCMI) e 6 áreas de manutenção. Os dados necessários para a

aplicação deste método em um determinado processo químico são, para cada linha do processo (corrente):

- a quantidade de cada tipo de componente com vazamento potencial (válvulas, bombas, flanges, e outros);
- o serviço de cada componente (gás, líquido leve e líquido pesado);
- a concentração de COT na corrente considerada (e a concentração de COV, se necessária uma diferenciação); e
- o período de tempo que cada componente está em serviço.

O método dos Fatores de Emissão Médios fornece a estimativa da emissão fugitiva de cada espécie química *k*, na corrente *l*, a partir da equação:

$$EF_{l,k} = 0{,}001 \times FM_{l,k} \times HS_l \times \sum_j FE_{l,j} \times NE_{l,j} \qquad (3.1)$$

onde:

$EF_{l,k}$ é a taxa de Emissão Fugitiva anual da espécie *k* na corrente (linha) *l* ($t.ano^{-1}$);

$FM_{l,j}$ é a Fração Mássica da espécie *k* na linha *l*;

HS_l é o número de Horas anuais que a linha *l* permanece em serviço ($h.ano^{-1}$);

$FE_{l,j}$ é o Fator de Emissão Médio aplicável ao tipo de equipamento *j* na linha *l* ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$);

$NE_{l,j}$ é o número de equipamentos do tipo *j* na linha *l* (fonte).

Na tabela 3.2 (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b) são apresentados os Fatores de Emissão Médios para indústrias de processos químicos orgânicos (SOCMI) e refinarias.

Tabela 3.2 - Fatores de Emissão Médios para processos orgânicos e refinarias

TIPO DE EQUIPAMENTO	SERVIÇO	FATOR DE EMISSÃO ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$)	
		SOCMI[a]	REFINARIAS[b]
Válvulas	Gás	0,00597	0,0268
	Líquido leve	0,00403	0,0109
	Líquido pesado	0,00023	0,00023
Selos de bomba[c]	Líquido leve	0,0199	0,114
	Líquido pesado	0,00862	0,021
Selos de compressor	Gás	0,228	0,636
Válvulas de alívio de pressão	Gás	0,104	0,16
Conectores	Todos	0,00183	0,00025
Linhas desconectadas	Todos	0,0017	0,0023
Conexões de amostragem	Todos	0,0150	0,0150

[a] Estes fatores representam as taxas de emissão de COT

[b] Estes fatores representam as taxas de emissão de COT excluindo o metano.

[c] O Fator de Emissão para selo de bomba para líquido leve pode ser usado para estimar a taxa de emissão de selo de agitador.

3.2.2.2 Método das Faixas de Triagem

O método das Faixas de Triagem (anteriormente conhecido na literatura como método estanque/não estanque) apresenta um refinamento em relação ao método anterior, permitindo um ajuste para condições individuais dos equipamentos, requerendo um levantamento dos valores de triagem (VT) para todos os equipamentos. Este método divide os equipamentos em dois grupos:

a) com VT menor que 10.000 ppmv; e,

b) com VT igual ou maior que 10.000 ppmv.

O método das Faixas de Triagem fornece a estimativa das emissões fugitivas de uma planta química dada pela emissão de COT a partir da equação:

$$EF_{I,k} = 0{,}01 \times FM_{I,k} \times HS_I \times \left[\sum_j FE_{I,j} \times NE_{I,j} + \sum_i FE_{I,i} \times NE_{I,i} \right] \qquad (3.2)$$

onde:

$EF_{l,k}$ é a taxa de Emissão Fugitiva da substância *k* na linha *l* (t.ano^{-1});

$FM_{l,k}$ é a Fração Mássica da substância *k* na linha *l*;

HS_l é o número de Horas anuais que a linha *l* permanece em serviço (h.ano^{-1});

$FE_{l,j}$ é o Fator de Emissão Médio aplicável ao tipo de equipamento *j* com VT menor que 10.000 ppmv (kg.h^{-1}.fonte^{-1});

$NE_{l,j}$ é o número de equipamento do tipo *j* na linha *k* com VT menor que 10.000 ppmv (fonte);

$FE_{l,i}$ é o Fator de Emissão Médio aplicável ao tipo de equipamento *i* com VT igual ou maior que 10.000 ppmv (kg.h^{-1}.fonte^{-1});

$NE_{l,i}$ é o número de equipamento do tipo *i* na linha *k* com VT igual ou maior que 10.000 ppmv (fonte).

Os Fatores de Emissão para indústrias de processos químicos orgânicos (SOCMI) e refinarias (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b) estão apresentados nas tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

Tabela 3.3 - Fatores de Emissão por Faixa de Triagem para processos orgânicos

TIPO DE EQUIPAMENTO	SERVIÇO	FATOR DE EMISSÃO[a] (kg.h^{-1}.fonte^{-1})	
		VT < 10.000 ppmv	VT ≥ 10.000 ppmv
Válvulas	Gás	0,000131	0,0782
	Líquido leve	0,000165	0,0892
	Líquido pesado	0,00023	0,00023
Selos de bomba[b]	Líquido leve	0,00187	0,243
	Líquido pesado	0,00210	0,216
Selos de compressor	Gás	0,0894	1,608
Válvulas de alívio de pressão	Gás	0,0447	1,691
Conectores	Todos	0,0000810	0,113
Linhas desconectadas	Todos	0,00150	0,01195

[a] Estes fatores representam as taxas de emissão de COT

[b] O Fator de Emissão para selo de bomba para líquido leve pode ser usado para estimar a taxa de emissão de selo de agitador.

Tabela 3.4 - Fatores de Emissão por Faixa de Triagem para refinarias

TIPO DE EQUIPAMENTO	SERVIÇO	FATOR DE EMISSÃO[a] ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$)	
		VT < 10.000 ppmv	VT ≥ 10.000 ppmv
Válvulas	Gás	0,0006	0,2626
	Líquido leve	0,0017	0,0852
	Líquido pesado	0,00023	0,00023
Selos de bomba[b]	Líquido leve	0,0120	0,437
	Líquido pesado	0,0135	0,3885
Selos de compressor	Gás	0,0894	1,608
Válvulas de alívio de pressão	Gás	0,0447	1,691
Conectores	Todos	0,00006	0,0375
Linhas desconectadas	Todos	0,00150	0,01195

[a] Estes fatores representam as taxas de emissão de COT (exceto metano).

[b] O Fator de Emissão para selo de bomba para líquido leve pode ser usado para estimar a taxa de emissão de selo de agitador.

Este método fornece uma melhor indicação das emissões fugitivas que o método dos fatores de Emissão Médios, entretanto requer a inspeção completa das linhas para o levantamento dos valores de triagem dos equipamentos.

3.2.2.3 Método das Correlações EPA

O método das correlações EPA oferece um aprimoramento em relação aos métodos anteriores, fornecendo uma equação para estimar a taxa de emissão em função dos valores de triagem para cada tipo de equipamento.

Este método é o preferido quando valores de triagem são conhecidos para o processo em estudo. Pode ser usado para os equipamentos dentro da faixa que vai do maior valor de triagem até o valor que representa o valor limite mínimo de detecção do aparelho de medição. Para valores de triagem que estão 1 ppmv ou menos acima do valor da atmosfera normal é utilizado o valor da taxa mínima de emissão.

O método das Correlações EPA fornece uma estimativa das emissões fugitivas de uma determinada planta química, expressa em termos da emissão de COT, por meio da equação:

$$EF_{l,k} = 0{,}01 \times FM_{l,k} \times HS_l \times \sum_j \left\{ PA_j + (VT_j)^{PB_j} \right\} \times NE_{j,k} \qquad (3.3)$$

onde:

$EF_{l,k}$ é a taxa de Emissão Fugitiva da substância *k* na corrente *l* (t.ano^{-1});

$FM_{l,k}$ é a Fração mássica da substância *k* na corrente *l*;

HS_l é o número de Horas anuais que a linha *l* permanece em serviço (h.ano^{-1});

PA_j e PB_j são os parâmetros da correlação aplicável ao tipo de equipamento j considerado;

VT_j é o Valor de Triagem para o tipo de equipamento *j* considerado (ppmv);

$NE_{j,k}$ é o número de equipamento do tipo *j* na linha *k* (fonte).

Nas tabelas 3.5 e 3.6 (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b) são apresentados os valores dos parâmetros de correlação e a taxa mínima de emissão para indústrias de processos químicos orgânicos (SOCMI) e refinarias, respectivamente.

Tabela 3.5 - Correlações EPA para processos orgânicos

TIPO DE EQUIPAMENTO/ SERVIÇO	TAXA MÍNIMA DE EMISSÃO (kg.h^{-1}.fonte^{-1})	PARÂMETROS DA CORRELAÇÃO[a]	
		PA	PB
Válvulas gás	6,6E-7	1,87E-6	0,873
Válvulas líquido leve	4,9E-7	6,41E-6	0,797
Bombas líquido leve[b]	7,5E-6	1,90E-5	0,824
Conectores	6,1E-7	3,05E-6	0,885

[a] Estes parâmetros fornecem estimativas das taxas de emissão de COT (kg.h^{-1}).

[b] A correlação para bombas de líquido leve pode ser aplicada para bombas de líquidos pesados, válvulas de alívio de pressão e selos de compressores e de agitadores.

Tabela 3.6 - Correlações EPA para refinarias

TIPO DE EQUIPAMENTO/ SERVIÇO	TAXA MÍNIMA DE EMISSÃO ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$)	PARÂMETROS DA CORRELAÇÃO[a]	
		PA	PB
Válvulas / todas	7,8E-6	2,29E-6	0,746
Selos de bombas / todos	2,4E-5	5,03E-5	0,610
Outros[b]	4,0E-6	1,36E-5	0,589
Conectores / todos	7,5E-6	1,53E-6	0,735
Flanges / todos	3,1E-7	4,61E-6	0,703
Linhas desconectadas / todas	2,0E-6	2,20E-6	0,704

[a] Estes parâmetros fornecem estimativas das taxas de emissão de COT ($kg.h^{-1}$).

[b] A correlação para "outros" foi derivada de instrumentos, válvulas de alívio de pressão e respiros e deve ser usada para qualquer equipamento não especificado na tabela.

3.2.2.4 Método das Correlações Específicas

O desenvolvimento de uma correlação específica para um determinado equipamento requer a determinação do valor de triagem e da taxa de emissão, medida por meio de um procedimento de enclausuramento. As correlações entre os valores de triagem e as taxas de emissão devem ser estabelecidas para uma planta química específica.

Este método fornece estimativas mais precisas, pois é feito "sob medida". Entretanto, por ser um método que estabelece relações específicas para a planta considerada, implica em alto custo no estabelecimento destas correlações.

3.2.2.5 Implementação da estimativa de Emissões Fugitivas

A estimativa das emissões fugitivas foi implementada conforme proposta pela EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996). Foram empregados os métodos dos fatores de emissão médios, das faixas de triagem e das correlações EPA, descritos no procedimento de cálculo apresentado nesta seção. O método das correlações específicas não foi implementado devido à quantidade e à natureza dos dados requeridos e por ser de aplicação extremamente restritiva. O

estudo de caso apresenta esta implementação em uma planilha do Microsoft Excel. A mesma sistemática de cálculo foi também implementada, com algumas adaptações necessárias, na planilha interna do simulador HYSYS.Plant. Os resultados foram similares.

3.2.3 FONTES SECUNDÁRIAS DE EMISSÕES

A classificação das fontes de emissão em primárias e secundárias, embora propiciando, em alguns casos, interpretação confusa, estabelece uma divisão razoavelmente clara entre as fontes calculadas por meio de modelagem e simulação, a partir do conhecimento do processo (primárias), e as outras fontes (secundárias), determinadas através de métodos de estimativa, como os apresentados. As principais fontes de emissões secundárias são as operações de transferência de material (carga e descarga de matérias-primas e produtos) e as áreas de estocagem e as áreas de tratamento de efluentes.

3.2.3.1 Emissões de áreas de estocagem

A estocagem de matérias-primas, de material em processamento, e de produtos é fundamental para manter a continuidade de produção de uma planta química. As emissões de um tanque resultam da adição ou remoção de estoques ou de variações na temperatura, ou na pressão, que o tanque sofre. Os tanques normalmente utilizados na indústria química são de três tipos: de teto fixo, de teto flutuante interno e de tanque flutuante externo.

O tanque de teto fixo tem paredes cilíndricas com um teto fixo, e é normalmente dotado de suspiro, o que permite a entrada e saída do vapor situado acima do líquido, quando houver um carregamento. O suspiro evita também a formação de diferença de pressão (positiva ou negativa) dentro do tanque.

Os tanques de teto flutuante têm paredes cilíndricas com um teto que flutua acima do líquido de acordo com a variação do nível do líquido. O tanque de teto flutuante interno possui também um teto fixo acima do teto flutuante. As

emissões de tanques de teto flutuante são devidas principalmente à evaporação através das aberturas no teto e do vapor que escapa entre as paredes do tanque e o selo de vedação.

As principais emissões de tanques de estocagem são a perda estática e a perda de trabalho. A perda estática decorre do escapamento de vapor resultante da contração/expansão devido à variação de temperatura e/ou pressão. Esta perda ocorre sem variação significativa do nível de líquido no tanque.

A estimativa da perda estática, para tanques de teto fixo, é tradicionalmente feita a partir da hipótese que esta perda é função da pressão de vapor do líquido estocado, do diâmetro do tanque, do espaço ocupado pelo vapor, da temperatura ambiente e das condições gerais do tanque, segundo a equação desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo - API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1962):

$$PE = FN \times M \times \left(\frac{P}{101,3 - P} \right)^{0,68} \times (D)^{1,73} \times (H)^{0,51} \times (DT)^{0,5} \times FP \times FC \times KC \quad (3.4)$$

onde:

PE é a emissão anual devido à perda estática no tanque fixo (t/ano);

FN é o fator de conversão numérica ($1,09 \times 10^{-4}$);

M é a massa molar do vapor ($g.gmol^{-1}$);

P é a pressão de vapor do produto (kPa);

D é o diâmetro do tanque (m);

H é a altura média do espaço de vapor (m);

DT é a variação diurna média de temperatura (°C);

FP é o fator de pintura (adimensional);

FC é o fator de ajuste para pequenos tanques (adimensional);

KC é o fator de produto (adimensional).

Uma nova equação foi proposta, pelo Instituto Americano de Petróleo - API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1991), para perda estática em tanques de teto fixo. Esta equação é a seguinte:

$$PE = FN \times VV \times DV \times KE \times KC \qquad (3.5)$$

onde:

PE é a emissão anual devido à perda estática no tanque fixo ($t.ano^{-1}$);

FN é o fator de conversão numérica (0,16571);

VV é o volume ocupado pelo vapor (m^3);

DV é a densidade do vapor ($kg.m^{-3}$);

KE é o fator de expansão do espaço ocupado pelo vapor (adimensional);

KS é o fator de saturação do vapor expelido (adimensional).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997a) avaliou as equações 3.4 e 3.5, constatando que, apenas para uso em tanques de petróleo, a segunda equação é muito superior à primeira. Nas demais aplicações, a primeira equação fornece uma estimativa bastante precisa.

A segunda fonte de emissão em tanques é a perda por trabalho, resultante da operação de carregamento do tanque. À medida que o nível de líquido aumenta, a pressão dentro do tanque supera a pressão de alívio e o vapor é expelido através do suspiro do tanque. A perda por trabalho depende da capacidade e taxa de utilização do tanque, da pressão de vapor do líquido estocado, e das condições atmosféricas locais. A equação que dá esta perda é:

$$PT = FN \times M \times PV \times VS \times NC \times KN \times KP \qquad (3.6)$$

onde:

PT é a emissão anual devido à perda por trabalho no tanque ($t.ano^{-1}$);

FN é o fator de conversão numérica (0,043);

M é a massa molar do vapor ($kg.kgmol^{-1}$);

PV é a pressão de vapor na temperatura média da superfície do líquido (kPa);

VS é o volume do tanque (m^3);

NC é o número de carregamentos anuais (ano^{-1});

KN é o fator de carregamento (adimensional);

$KN = (180 + N)/(6 \times N)$ para $N > 36$

$KN = 1$ para $N \leq 36$

KP é o fator de perda de produto (adimensional).

$KP = 0,75$ para petróleo

$KP = 1$ para líquidos orgânicos

A emissão anual de um tanque fixo será a soma das duas perdas apresentadas acima.

$$EE = PE + PT \tag{3.7}$$

onde:

EE é a emissão anual de um tanque fixo ($t.ano^{-1}$);

A individualização da quantidade da substância *k* emitida de um tanque fixo é dada pela fórmula:

$$EE_k = FM_k \times EE \qquad (3.8)$$

onde:

EE_k é a Emissão anual da substância k na área de Estocagem ($t.ano^{-1}$);

FM_k é a Fração Mássica da substância k no vapor presente no tanque.

3.2.3.2 Emissões em operações de transferência

O transporte de material químico líquido entre plantas é feito, para pequenas distâncias ou grandes volumes, por tubovias. Entretanto, para grandes distâncias ou pequenos volumes, este transporte é realizado normalmente através de caminhões-tanque, vagões-tanque ou navios-tanque. As emissões em operações de transferência normalmente estão associadas ao carregamento do produto e ocorrem quando vapores orgânicos, presentes em um tanque de carga "vazio", são deslocados pelo produto líquido carregado. Estes vapores são compostos de:

a) vapores formados por evaporação de material residual de cargas anteriores;

b) vapores transferidos para o tanque em sistemas por balanço de vapor a medida em que o material é descarregado; e,

c) vapores gerados no tanque enquanto o material está sendo descarregado. A quantidade de perdas por evaporação é função dos seguintes parâmetros:

- Características físico-químicas das cargas prévias;
- Método de descarga prévia;
- Operações de deslocamento até o terminal de carregamento;
- Método de carregamento da nova carga;
- Características físico-químicas da nova carga.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

O carregamento submerso ou o carregamento pelo fundo são formas de carregamento utilizadas para reduzir as emissões durante estas operações de transferência (SIEGELL, 1995).

A emissão por carregamento de líquidos orgânicos pode ser estimada, com um erro provável de ± 30% (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995a), pela expressão:

$$ET = 0{,}3902 \times \frac{FS \times PV \times M}{TL} \times \left(1 - \frac{CL \times CT}{10000}\right) \qquad (3.9)$$

onde:

ET é a Emissão por transferência de material ($kg.m^{-3}$ de líquido carregado);

FS é o fator de Saturação (de acordo com a tabela 3.7);

PV é a pressão de vapor do líquido carregado (kPa);

M é a massa molar do vapor ($g.gmol^{-1}$);

TL é a temperatura do líquido carregado (K);

CL é a eficiência de coleta para operações com controle de emissão (%).

CT é a eficiência de controle para operações com controle de emissão (%).

Na tabela 3.7 (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995a) são apresentados os diferentes fatores de saturação sugeridos. O fator de saturação representa a fração de vapor expelido em relação à saturação, considerando as variações de emissão dos diferentes modos de carregamento e descarregamento.

No método por despejo, a tubulação de descarga é introduzida apenas parcialmente no tanque. Ocorrem significativa turbulência e grande contato vapor-

líquido, resultando altos níveis de geração e de perda de vapor. Se a turbulência for muito grande, gotas de líquido serão arrastadas no vapor.

Tabela 3.7 Fatores de Saturação

TRANSPORTE	MODO DE CARREGAMENTO	S
Caminhão-tanque ou vagão-tanque	Submerso: de tanque limpo	0,50
	Submerso: serviço dedicado normal	0,60
	Submerso: serviço dedicado por balanço de vapor	1,00
	Por despejo: de tanque limpo	1,45
	Por despejo: serviço dedicado normal	1,45
	Por despejo: serviço dedicado por balanço de vapor	1,00
Tanques marítimos	Submerso: navio	0,20
	Submerso: barcaça	0,50

O segundo método é o de descarga submersa que pode ser efetuado com tubo submerso ou de carga pelo fundo. No primeiro caso, um tubo é submerso no tanque até próximo do fundo e no segundo é permanentemente conectado ao fundo do tanque. Em ambos os casos, a abertura da tubulação está abaixo do nível da superfície de líquido. Com este método, a turbulência do líquido é bem controlada, resultando uma menor geração de vapor que o método anterior.

Igualmente importante é o histórico recente de carregamentos do tanque. Se o tanque conteve líquidos não-voláteis ou se foi limpo, ele estará com ar livre de vapores. Porém se ele transportou gasolina, por exemplo, e não foi limpo, o ar em seu interior conterá vapores de COV, que serão expelidos durante a operação de carregamento, juntamente com novos vapores gerados.

Freqüentemente, estes tanques são alocados para transportar um único produto, praticando um "serviço dedicado". Neste caso, o tanque retorna para o terminal de carregamento com ar saturado com vapores da carga prévia. Caso o tanque transporte mais de um produto, o carregamento expelirá vapores de carregamentos prévios de outros produtos.

Uma medida de controle dos vapores é chamada de "serviço por balanço de vapor", no qual o tanque recupera os vapores deslocados durante a descarga e transporta estes vapores de volta para o terminal de carga. Neste caso, o tanque retorna normalmente saturado com vapores orgânicos, resultando em perdas

maiores que as encontradas em "serviço normal". O "serviço por balanço de vapor" não é praticado com tanques marítimos.

As operações de carregamento podem ser feitas com sistemas de captação e recuperação dos vapores pelo uso de refrigeração, absorção, adsorção e/ou compressão. A emissão dos vapores também pode ser controlada por combustão. A eficiência de controle de emissão dos sistemas de recuperação situa-se entre 90-99%, dependendo dos vapores emitidos e do tipo de equipamento de controle usado. Entretanto, apenas 70 a 90% dos vapores expelidos alcançam o equipamento de controle, reduzindo a eficiência do sistema. Uma eficiência de 90% pode ser admitida para tanques inspecionados anualmente.

A individualização da quantidade da substância *k* emitida de um tanque fixo é dada pela fórmula:

$$ET_k = FM_k \times ET \qquad (3.10)$$

onde:

ET_k é a emissão anual por transferência de material da substância *k* ($t.ano^{-1}$);

FM_k é a Fração Mássica da substância *k* no vapor presente no tanque.

3.2.3.3 Emissões em áreas de tratamento de efluentes

A maior parte das emissões secundárias provem das áreas de manuseio, tratamento e disposição de rejeitos, sendo o tratamento de efluentes líquidos a principal fonte de emissões de COV.

Os métodos para a estimativa de emissões em áreas de tratamento de efluentes podem ser divididos em cinco grupos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994a; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION

AGENCY, 1997b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; ENVIRONMENT AUSTRALIA, 1999) baseados em:

a) balanço material;

b) fatores de emissão;

c) equações teóricas;

d) modelos de emissão; e,

e) técnicas de medição.

Estes métodos são descritos a seguir.

a) método do balanço material

Este é o método mais simples de computar as emissões de uma unidade de coleta e tratamento de efluentes. É baseado nos valores das vazões e concentrações de poluentes das correntes de entrada e saída da unidade. A quantidade de cada poluente não contabilizada é considerada como volatilizada. Este método não considera a biodegradação, a adsorção por sólidos ou qualquer outro mecanismo de remoção.

Este método fornece apenas valores aproximados e depende do conhecimento das vazões e concentrações. Se cloro é adicionado ao tratamento, os compostos clorados formados podem acarretar emissões maiores que o predito pelo balanço material. Igualmente, se os poluentes são biodegradáveis ou são adsorvidas no lodo, as emissões serão menores que o predito pelo balanço.

b) método dos fatores de emissão

Fatores de emissão vêm sendo desenvolvidos para unidades de tratamento de efluentes de diferentes tipos de setores industriais em alguns países (EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY, 1996; SULLIVAN, ZEISE e SMITH, 1998). É um método que fornece valores aproximados, porém devido às variações nas condições específicas de cada unidade, deve ser aplicado com a utilização de fatores de emissão de unidades similares. Os fatores de emissões para áreas de tratamento de efluentes são apresentados na literatura sob três formas:

- Fatores de Emissão para unidades completas;
- Fatores de Emissão para processos específicos; ou,
- Fatores de Emissão para substâncias específicas.

A equação utilizada neste método para a estimativa da emissão pode assumir diferentes formas, dependendo das unidades dos Fatores de Emissão. O Fator de Emissão pode ser definido como uma relação entre a emissão de um poluente particular com:

- a capacidade de produção do processo (vazão volumétrica da corrente de entrada do processo); ou,
- com a quantidade total deste poluente presente na corrente de entrada no tratamento de efluentes.

O método dos Fatores de Emissão, utilizando a segunda forma de definição acima, fornece a estimativa da emissão em áreas de tratamento de efluentes de cada espécie química *k* através da equação:

$$EL_k = 0{,}1 \times VM_k \times FE_k \times HS \times (100 - CT) \qquad (3.11)$$

onde:

EL_k é a Emissão anual da espécie química *k* da área de tratamento de efluentes ($t.ano^{-1}$);

VM_k é a Vazão Mássica da substância *k* na corrente de entrada ($kg.h^{-1}$);

FE_k é o Fator de Emissão médio da espécie *k* (kg emitido.kg na corrente de entrada^{-1});

HS é o número de Horas anuais que o tratamento de efluentes permanece em serviço ($h.ano^{-1}$);

CT é a eficiência de Controle para o tratamento de efluentes com controle de emissão (%).

c) método das equações teóricas

Alguns estudos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997b) fornecem equações teóricas para a determinação de emissões em unidades de coleta e/ou tratamento de efluentes. Estas equações são baseadas nas teorias da transferência de massa e do equilíbrio líquido-gás e usam coeficientes de transferência de massa individuais para as fases líquida e gasosa para estimar coeficientes de transferência de massa globais. O cálculo por este método é complexo, principalmente havendo vários contaminantes para os quais as propriedades físicas devem ser estabelecidas individualmente. Estas equações já foram incorporadas em alguns softwares tais como: WATER8/CHEMDAT8, BASTE, CORAL+, PAVE, CINCI, NOCEPM, TORONTO, TOXCHEM+ (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997b).

d) método dos modelos de emissão

Alguns métodos propostos são baseados em valores empíricos ou medidos. Os modelos computacionais podem ser baseados em equações teóricas e calibrados com a utilização de dados de campo (MIHELCIC et al., 1993; JONES et al., 1996; PINCINCE e FERRO, 1996). Outros modelos são puramente teóricos e baseados em correlações estatísticas entre as variáveis estatísticas (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994a; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997b). As emissões estimadas por estes modelos dependem da configuração da unidade, das propriedades dos contaminantes presentes e do modelo de cálculo utilizado. Este método gera estimativas médias sobre um período razoável de tempo, não fornecendo valores de pico ou valores em curtos períodos (instantâneos).

e) método das técnicas de medição

Medidas de emissões em largas superfícies abertas são complexas de serem feitas em unidades de tratamento industriais. Algumas técnicas tem sido adotadas tanto de medidas diretas quanto de medidas indiretas (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997b). Uma vez que as concentrações de contaminantes são determinadas em um ponto, modelos de dispersão atmosférica podem ser utilizados para prever a taxa de emissão. Os

custos envolvidos nestas medições são bastante altos. Além disto, ainda existem razoáveis incertezas na determinação das concentrações dos poluentes e na representatividade estatística das equações utilizadas nos modelos de dispersão considerados.

3.2.3.4 Emissão de caldeiras e fornalhas

Entre as fontes secundárias, uma das maiores é a área de geração de vapor e energia elétrica (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998a; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001; ENVIRONMENT AUSTRALIA, 2001). Os principais gases emitidos destas áreas de combustão são o SO_2, SO_3, NO_x (expresso como NO_2), CO, e CO_2. A emissão anual de cada um destes gases é dada pela fórmula, adaptada de Allen e Shonnard (2002):

$$EC_k = 0{,}001 \times \frac{DE \times FE_k}{PC \times CF} \times (100 - CT) \qquad (3.12)$$

onde:

EC_k é a taxa de Emissão anual da espécie k (t.ano^{-1});

DE é a demanda de energia do processo para o tipo de combustível considerado (MJ. ano^{-1});

FE_k é o Fator de Emissão médio da espécie k (kg.kg de combustível^{-1});

PC é o Poder Calorífico do combustível considerado (MJ. Kg de combustível^{-1});

CF é a eficiência da Caldeira ou Fornalha considerada, normalmente entre 75-90% (%).

CT é a eficiência de Controle para Caldeira ou fornalha com controle de emissão (%).

3.2.3.5 Implementação da estimativa de emissões secundárias

A estimativa das emissões secundárias foi implementada em uma planilha Excel, conforme os métodos propostos pela EPA, descrito no caso de estudo a seguir apresentado. Também no caso das emissões secundárias, a mesma sistemática de cálculo foi também implementada na planilha interna do simulador HYSYS.Plant.

3.3 ALOCAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL AO BALANÇO MATERIAL

No capítulo anterior foi apresentada a metodologia para o cálculo de um conjunto de indicadores para uma determinada corrente do processo químico considerado. Desta forma, qualquer corrente do processo poderá ter um **vetor ambiental** caracterizando a sua **carga Ambiental**. A dimensão deste **vetor ambiental** será igual ao número de indicadores utilizados.

Na seção anterior deste capítulo, foi estabelecido um procedimento para o cálculo de emissões fugitivas e emissões secundárias em áreas de tratamento de efluentes, de estocagem e de transferência de materiais. O objetivo desta seção é a apresentação de um método de alocação do impacto ambiental à corrente de produto desejado.

A metodologia de Análise do Ciclo de Vida (ACV) utiliza um outro entendimento para a questão da alocação, considerando apenas a situação de processos multifuncionais (múltiplas correntes de entrada e/ou múltiplas correntes de saída). Neste caso, quando há mais de um produto (ou subprodutos) é necessário o estabelecimento de processo decisório sobre a forma de distribuição da carga ambiental entre os produtos (EKVALL e FINNVEDEN, 2001). Ainda não existe um consenso generalizado sobre as alternativas propostas para esta alocação. Outro problema a considerar na aplicação da ACV, é quando existe uma reciclagem externa (open-loop recycling), ou seja, quando um material pertencente ao ciclo de vida de um produto é reciclado no ciclo de vida de outro produto

(EKVALL, 2000). Estes dois casos serão analisados no próximo capítulo, na apresentação da ACV.

O método de alocação do impacto ambiental à corrente de produto é baseado nos balanços de material e de energia do processo.

3.3.1 CORRENTES MATERIAIS

Uma vez estabelecido o balanço de massa para o processo em estudo, será apresentado um procedimento para a determinação do impacto ambiental de um processo químico, ou de uma área especifica do processo. Para esta determinação, é interessante classificar as diversas correntes materiais deste processo em: **correntes de entrada**, **correntes internas**, **correntes de rejeitos** e **correntes de produtos**, conforme mostrado na figura 3.4.

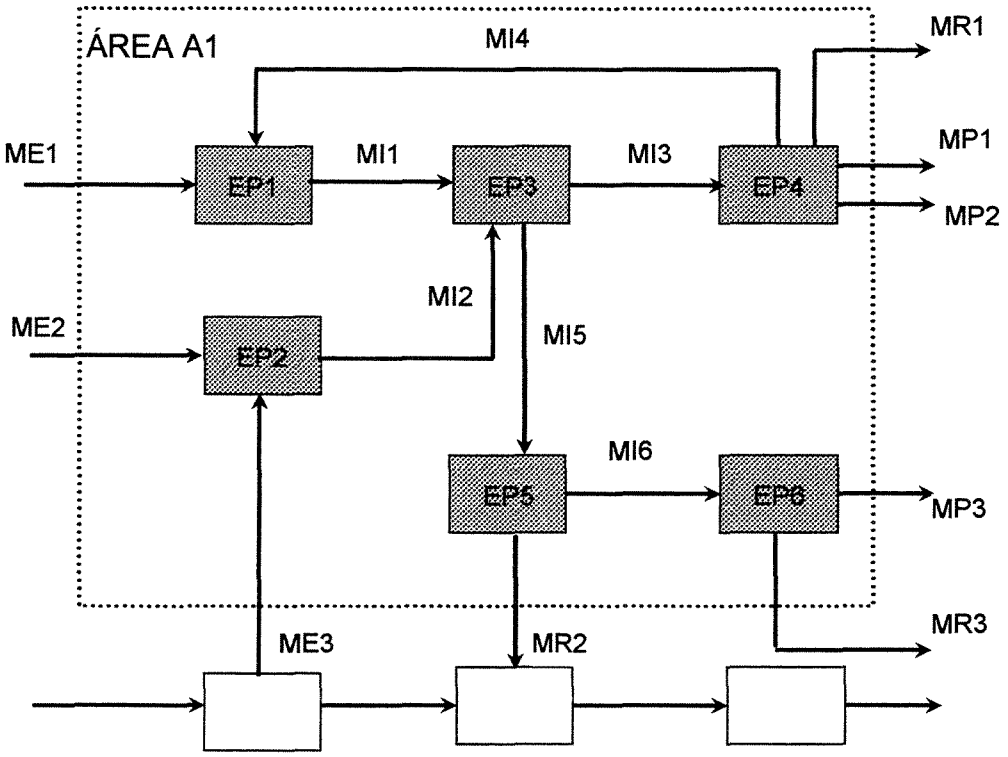


Figura 3.4 - Correntes de materiais de uma área de um processo

A área A1, representada pelo retângulo pontilhado, possui três **correntes de entrada** (**ME1**, **ME2** e **ME3**), seis **correntes internas** (**MI1** a **MI6**), **três correntes de rejeitos** (**MR1**, **MR2** e **MR3**) e três **correntes de produtos** (**MP1**, **MP2** e **MP3**). Cada etapa de processo (**EP1** a **EP6**) pode ser um equipamento, uma operação unitária (conjunto de equipamentos), ou mesmo uma sub-área.

Para as correntes de entrada no processo, o vetor ambiental associado incluirá a história ambiental desta corrente, representada pela carga ambiental acumulada, ou seja, pela soma de todas as correntes de rejeitos emitidas em todas as etapas anteriores. As correntes **ME1** e **ME2** são correntes de recursos naturais (por exemplo, ar ou água), enquanto que a corrente **ME3** é proveniente de um processamento prévio. Neste caso, as correntes **ME1** e **ME2** terão nos seus vetores ambientais, como valores não-nulos, os indicadores relativos á categoria de recursos naturais. A corrente **ME3** terá, além destes indicadores, os indicadores relativos às etapas de processamento anteriores.

As correntes de rejeitos tem seus Indicadores de Impacto Ambiental determinados por meio da metodologia apresentada no capítulo anterior, para posterior incorporação na carga ambiental da corrente de produto.

As correntes internas, embora também possam ter seus vetores ambientais facilmente determinados, não são consideradas no balanço ambiental, por estarem confinadas dentro do limite estabelecido.

Para cada área do processo considerada, a carga ambiental da corrente de produto, representada pelo seu vetor ambiental, será dada pela soma das cargas ambientais das correntes de entrada e das correntes de rejeitos. Igualmente para o processo completo, o Impacto Ambiental associado à corrente de produto final será dado pela soma de todas as correntes de entrada no processo e de todas as correntes de rejeitos (sólidos, líquidos e gasosos). Este é o conceito fundamental utilizado na Análise do Ciclo de Vida (ACV) e que será descrita com maior detalhe no próximo capítulo. Quando houver um único produto, o impacto ambiental das correntes de entrada e das correntes de rejeitos será diretamente alocado a este produto. De forma genérica, para a categoria de

impacto ***i***, esta alocação à corrente de produto será dada pela fórmula do **Indicador de Impacto Ambiental**:

$$IIA_{i,MP} = \sum_{MEm} IIA_{i,MEm} + \sum_{MRn} IIA_{i,MRn} \qquad (3.13)$$

onde:

$IIA_{i,MP}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de produto **MP**;

$IIA_{i,MEm}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de entrada **MEm**;

$IIA_{i,MRn}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de rejeito **MRn**;

Em sistemas com mais de um produto, é necessário o estabelecimento de um critério de alocação do impacto ambiental a cada produto. Este é um problema discutido, há longo tempo, no âmbito da ACV (CURRAN, 1996; AZAPAGIC e CLIFT, 1999; EKVALL, 2000; EKVALL e FINNVEDEN, 2001; GUINÉE et al., 2002) e para o qual ainda não existe um consenso generalizado. O tipo de alocação mais utilizado, conforme será visto no próximo capítulo, é da alocação baseada no balanço material, de acordo com a fórmula geral:

$$IIA_{i,MPp} = f_{MPp^*}\left[\sum_{MEm} IIA_{i,MEm} + \sum_{MRn} IIA_{i,MRn}\right] \qquad (3.14)$$

sendo:

$$f_{MPp} = \frac{m_{MPp}}{\sum_{MPk} m_{MPk}} \qquad (3.15)$$

e, onde:

f_{MPp} é o fator de distribuição da carga ambiental para a corrente de produto **MPp**;

m_{MPp} é a vazão mássica da corrente de produto **MPp** ($kg.h^{-1}$);

3.3.2 CORRENTES ENERGÉTICAS

Da mesma forma que as correntes materiais, as correntes de energia que entram e saem de cada etapa do processo devem ser consideradas no balanço ambiental. A maioria dos processos químicos é intensiva em energia, normalmente suprida na forma de vapor ou de energia elétrica. Inevitavelmente, a geração de energia para atender esta demanda acarretará alguma forma de impacto ambiental.

O vapor usualmente é produzido na área de utilidades, a partir da caldeiras. Estas caldeiras consomem uma grande quantidade de água desmineralizada e alguma forma de combustível fóssil (acarretando redução de recursos naturais). Emitem grandes quantidades de gases de combustão e, em algumas situações, geram resíduos sólidos. Outra fonte de vapor é obtida por meio da troca térmica com correntes quentes dentro do processo (esta forma não é computada no balanço ambiental, por ser interna ao processo).

A energia elétrica, produzida interna ou externamente à empresa, pode ser gerada a partir de diferentes fontes com diferentes cargas ambientais. A energia termoelétrica tem um vetor ambiental totalmente diverso da energia hidroelétrica. Unidades de cogeração, quando internas ao processo considerado, não são computadas no balanço ambiental.

Na figura 3.5 são representadas, em linha dupla, as **correntes de entrada** e **correntes de saída de energia** de cada etapa do processo considerado;

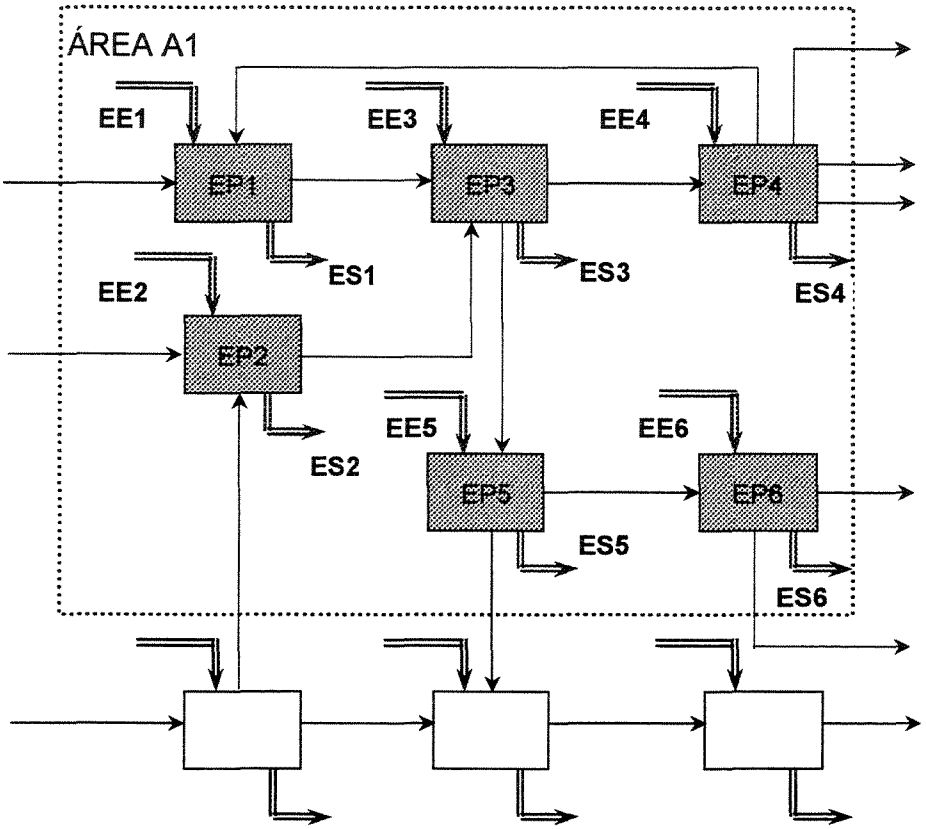


Figura 3.5 - Correntes de entrada e saída de energia de cada etapa do processo

Cada corrente de entrada de energia de uma determinada etapa do processo que for de proveniência externa ao processo deverá ter sua carga ambiental adicionada à carga ambiental da corrente de produto.

Por sua vez, cada corrente de saída de energia deverá ter seu consumo interno analisado através de uma metodologia de integração energética. Esta análise propiciará uma significativa redução de consumo de energia externa ao processo e evitará que a energia gerada seja emitida como rejeito para o ambiente.

Para o balanço de energia, tanto as correntes de entrada (consumidas no processo) quanto as correntes de saída (principalmente as correntes líquidas dispostas em meios aqüíferos) devem ter sua carga ambiental considerada no

cômputo da carga ambiental da corrente de produto. O cálculo do Indicador de Impacto Ambiental para uma corrente de energia será feito de forma semelhante ao do cálculo de uma corrente de material (equação 3.5). Entretanto, para as mesmas categorias de impacto, o Fator de Caracterização será definido por unidade de energia (ao invés de massa).

Desta forma, para a categoria de impacto **j**, o **Indicador de Impacto Ambiental** será dado pela fórmula:

$$IIA_{i,q} = FC_{i,q} \times e_q \qquad (3.16)$$

onde:

$IIA_{i,q}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de energia ***q***;

$FC_{i,q}$ é o Fator de Caracterização da categoria ***i*** para a corrente de energia ***q***;

e_q é a taxa de energia da corrente ***q*** ($kJ.h^{-1}$).

Desta forma, para um processo com um único produto, a fórmula genérica para o **Indicador de Impacto Ambiental** da categoria de impacto ***i***, será dada por:

$$IIA_{i,MP} = \sum_{MEm} IIA_{i,MEm} + \sum_{MRn} IIA_{i,MRn} + \sum_{q} IIA_{i,q} \qquad (3.17)$$

onde:

$IIA_{i,MP}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de produto ***MP***;

$IIA_{i,MEm}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de entrada ***MEm***;

$IIA_{i,MRn}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de rejeito ***MRn***;

$IIA_{i,q}$ é o Indicador de Impacto Ambiental da categoria ***i*** para a corrente de energia ***q***;

Para processos com mais de um produto, a alocação da carga ambiental, relativa às correntes de energia, entre os diferentes produtos, apresenta a mesma problemática exposta anteriormente, em relação às correntes materiais.

3.3.3 SOLUÇÃO DO BALANÇO DE MATERIAL E DE ENERGIA

A solução do balanço material do fluxograma considerado depende dos modelos empregados para simular cada uma das etapas do processo. As abordagens normalmente consideradas são: a seqüencial modular e a baseada em equações (simultâneas não-modulares ou simultâneas modulares). Os simuladores comerciais normalmente utilizam a abordagem seqüencial modular.

Não é objetivo deste trabalho o estudo mais detalhado desta solução, principalmente, por ser um tópico descrito com suficiente profundidade na literatura recente sobre projeto de processos químicos (BIEGLER, GROSSMANN e WESTERBERG, 1997; SEIDER, SEADER e LEWIN, 1999; TURTON et al., 2003).

Para a solução do caso estudado neste capítulo, foram utilizados modelos lineares, baseados em conversão para as etapas de reação, e em equilíbrio para as etapas de separação. Estes modelos foram implementados em uma planilha eletrônica Excel, utilizando a capacidade de cálculo interativo (referência circular) para a resolução do reciclo. O mesmo caso foi implementado também no simulador HYSYS.Plant, com resultados coincidentes.

A solução do balanço material torna-se bastante trabalhosa quando é incluído o cálculo das emissões fugitivas. Isto se deve ao fato de que entre cada etapa do fluxograma (correspondendo na planta, a uma tubulação conectando dois equipamentos) uma parte da corrente é emitida para o ambiente. Smith et al. (2004) apresentaram uma aplicação simplificada, onde as emissões fugitivas são consideradas como uma fração fixa (0,1%) de cada corrente. Esta consideração simplificada introduz um erro, por não considerar a influência que a redução de material em cada corrente, devido às emissões fugitivas, acarreta nas etapas seguintes.

3.4 ESTUDO DE CASO

Nesta seção, será apresentado o método desenvolvido para a alocação do impacto ambiental às diferentes correntes de resíduos de um processo químico. Este método será aplicado no projeto conceitual de um processo químico. Nesta etapa inicial, é importante para o engenheiro de processo a disponibilidade de procedimentos de cálculo aproximados, rápidos e estruturados. Para este objetivo, foi desenvolvido um estudo de caso, analisando a produção de clorometanos. A finalidade principal deste é combinar todos os procedimentos de cálculos em uma ferramenta computacional, desenvolvida em planilha do Microsoft Excel.

3.4.1 ESTRUTURA DO MÉTODO PROPOSTO

A tela de entrada da planilha desenvolvida, mostrada na figura 3.6, apresenta informações gerais e a convenção de cores para os dados do modelo. Através de cada uma das abas que aparecem na parte inferior da tela, pode ser selecionada uma planilha para uma finalidade específica.

A estrutura modular empregada no método proposto está apresentada na figura 3.7. No primeiro módulo são feitos os cálculos dos balanços materiais e energéticos. Os dados das correntes de resíduos são transferidos pelo gerenciador de dados, do módulo físico para o módulo ambiental.

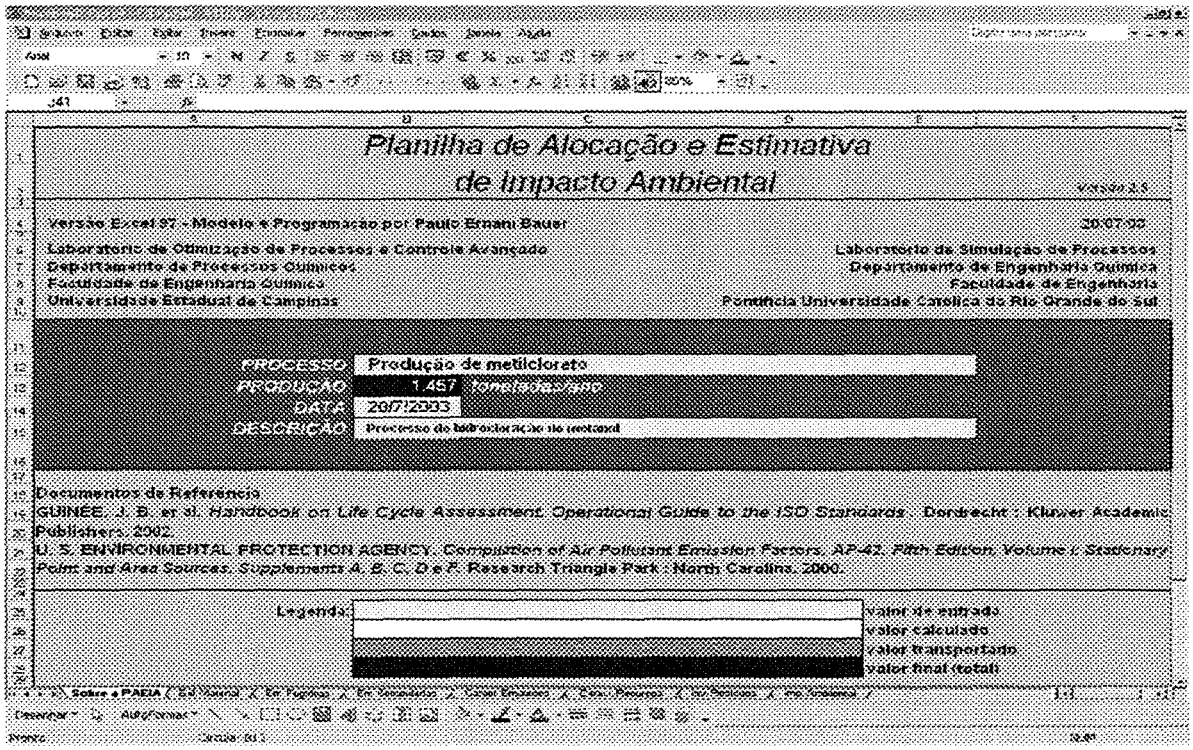


Figura 3.6 – Entrada da Planilha de Alocação e Estimativa de Impacto Ambiental

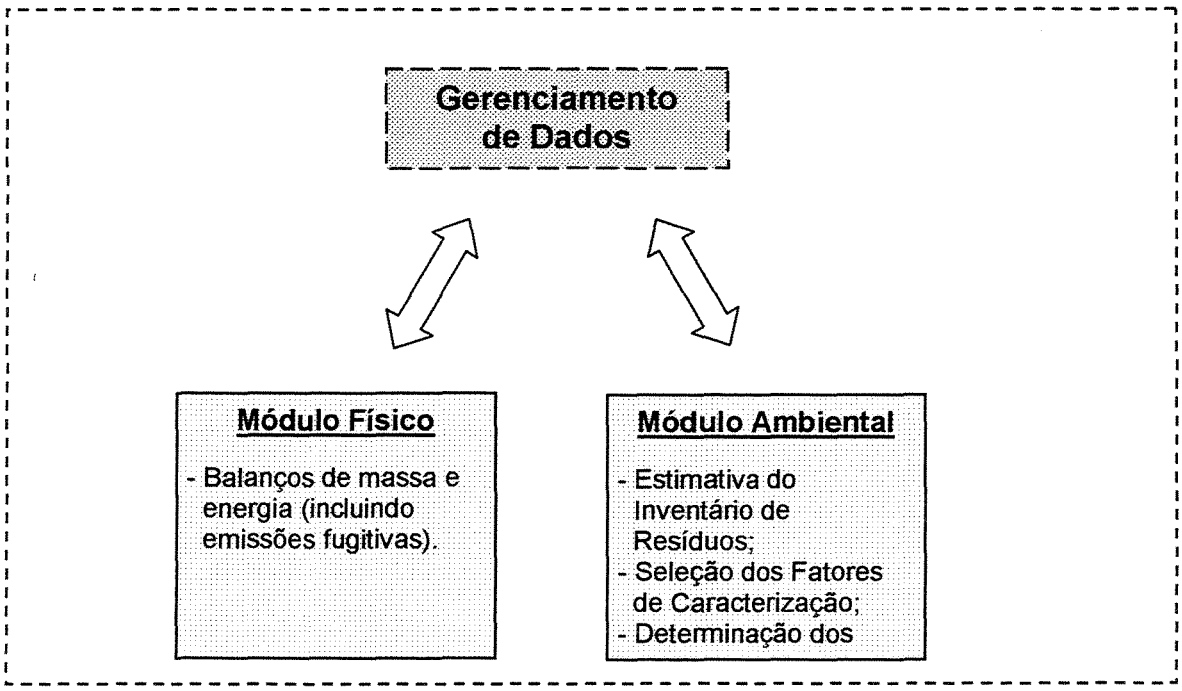


Figura 3.7 – Estrutura do método proposto

No módulo ambiental, os dados das correntes de resíduos são utilizados para compor o Inventário de Resíduos. Este inventário serve de base para o cálculo do impacto ambiental do processo. Para isto, são selecionados os fatores de caracterização dos compostos presentes no inventário. Com estes fatores de caracterização, são determinados os indicadores das categorias de impacto ambiental consideradas. Os dois módulos podem ser usados de forma isolada, se for desejado. O módulo ambiental pode ser empregado independentemente, bastando a introdução das informações sobre as correntes de resíduos diretamente na planilha do Inventário de Resíduos. Igualmente, o módulo físico pode ser acionado isoladamente, se a necessidade é apenas a elaboração de balanços de massa e energia. Caso desejado, este módulo físico pode ser utilizado associado com programas de simulação de processos, para a execução de cálculos mais rigorosos.

3.4.2 PRODUÇÃO DE CLOROMETANOS

Os clorometanos podem ser obtidos por, pelo menos, quatro rotas tecnológicas diferentes (McKETTA, 1976; KIRK OTHMER, 1979; ULLMANN, 1995):

- hidrocloração do metanol;
- cloronólise do propileno (ou outros hidrocarbonetos);
- cloração do metano; e
- cloração do dissulfeto de carbono.

No Brasil, os clorometanos são produzidos pelos dois primeiros processos. A cloronólise de hidrocarbonetos é o processo predominante em nível mundial. Envolve a cloração de hidrocarbonetos a altas temperaturas, produzindo tetracloreto de carbono e percloroetileno, que são separados por destilação.

A partir da hidrocloração do metanol é possível a obtenção do metilcloreto (monoclorometano). O metilcloreto é utilizado, no Brasil, para a produção de sais quaternários de amônia, empregados na fabricação, entre outros produtos, de amaciante de roupa e creme rinse.

O metilcloreto pode ser clorado posteriormente, resultando uma mistura de cloreto de metileno (diclorometano), clorofórmio (triclorometano) e tetracloreto de carbono (tetraclorometano). Como subproduto desta segunda cloração, é gerado HCl que pode ser reciclado ao processo de produção do metilcloreto.

3.4.2.1 Processo de hidrocloração do metanol

A partir da hidrocloração do metanol, acontecem as reações catalíticas, em fase gasosa, de produção do metilcloreto e dimetil éter:

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O \qquad (3.18)$$

$$2\ CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3)_2O + H_2O \qquad (3.19)$$

A primeira reação (equação 3.18) é essencialmente irreversível, enquanto a segunda (equação 3.19) é limitada pelo equilíbrio (THYAGARAJAN, RAJINDER e KULOOR, 1966; SVETLANOV, FLID e GAREEVA, 1966; SVETLANOV e FLID, 1966; AKIYAMA, HISAMOTO e MOCHIZUKI, 1981; BECERRA et al., 1992). As condições operacionais do reator são: pressão entre 3-6 atm e temperatura entre 560-620 K. O catalisador normalmente utilizado é sílica gel-alumina ou γ-alumina.

Em um esquema inicial (linear), mostrado na figura 3.8, as duas correntes de matérias-primas, cloreto de hidrogênio e metanol, são aquecidas em trocadores de calor e introduzidas em um reator tubular.

A adição do HCl em excesso é indicada para reduzir a formação do dimetiléter. A relação molar HCl/CH_3OH adotada foi de 1,5. Nestas condições, a conversão de metanol é de 99% e a formação de dimetiléter é bastante reduzida.

Os produtos do reator passam por um lavador de gases, onde os reagentes que não reagiram, em contato com água, são retidos.

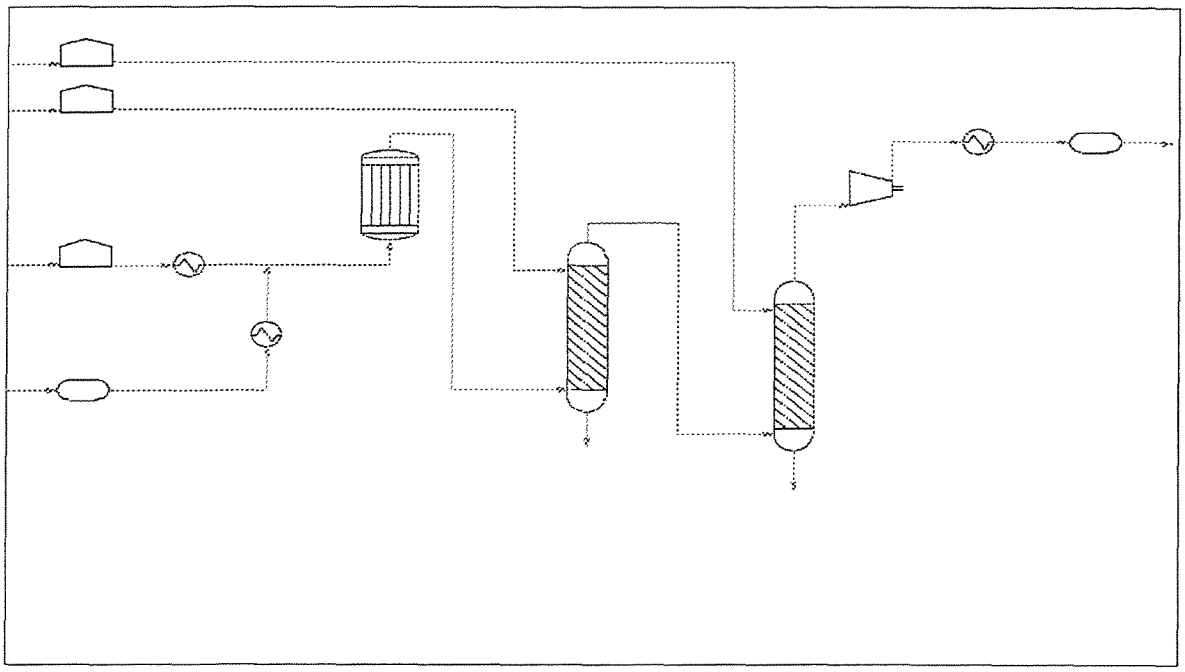


Figura 3.8 - Fluxograma preliminar de produção do metilcloreto

Finalmente, o produto passa por uma coluna com ácido sulfúrico concentrado, onde o dimetiléter e a água residual são separados. O gás resultante é comprimido e resfriado e estocado para posterior embalagem em cilindros.

A separação dos reagentes que não reagiram e o reciclo até a entrada do reator propiciam um melhor balanço e reduzem a geração de efluentes líquidos. A recuperação do HCl é feita com água em uma coluna de absorção (OLDERSHAW et al., 1947).

O processo com o reciclo do HCl é mostrado na figura 3.9.

Para este fluxograma, foi estabelecido um balanço de massa, inicialmente considerando apenas o metilcloreto como produto (corrente **MP02** como nula). O cálculo foi feito desconsiderando as emissões fugitivas e secundárias.

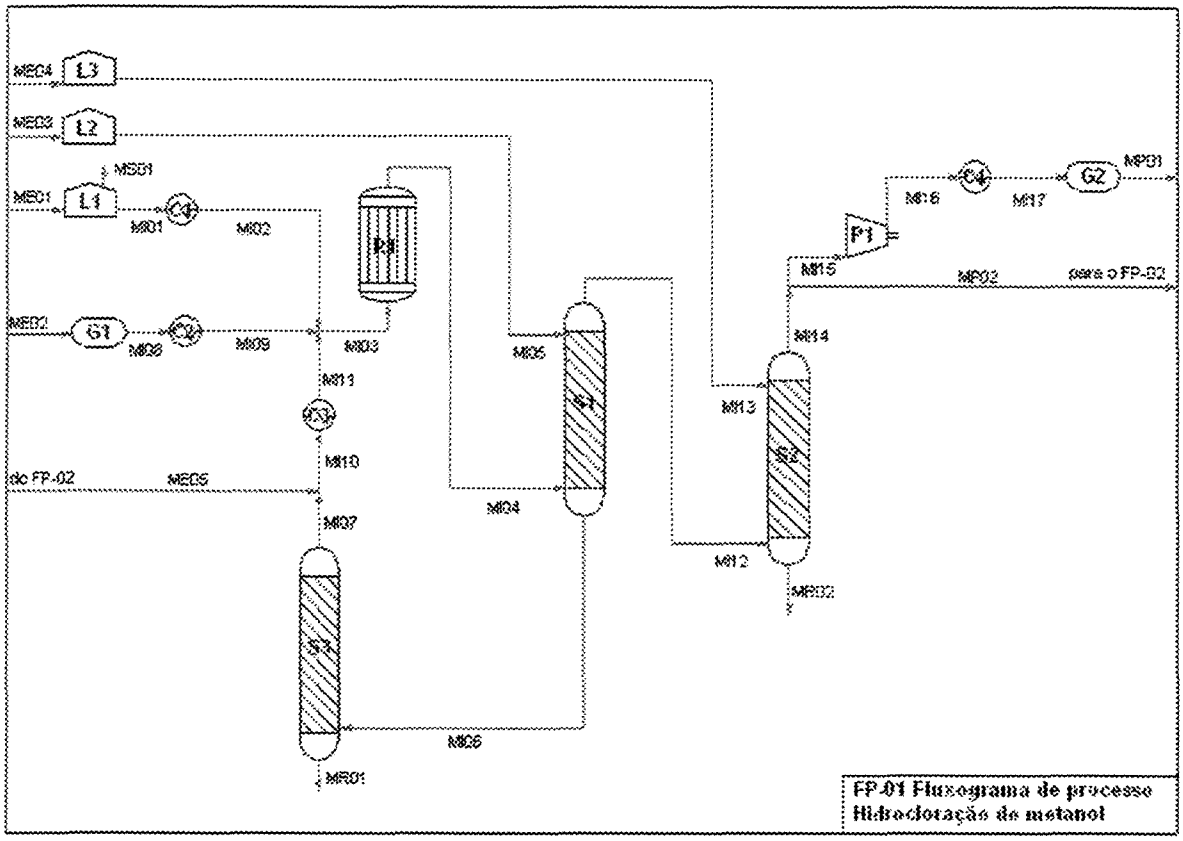


Figura 3.9 - Fluxograma do processo de produção do metilcloreto

Os dados de entrada utilizados, definindo as correntes de entrada do processo e algumas condições operacionais, estão apresentados na figura 3.10.

Balanço Material do Processo

DADOS DE ENTRADA

FRAÇÃO MÁSSICA	CORRENTE	ME01	ME02	ME03	ME04	ME21	MP01
	Água	0,10	0,10	100,00	4,00	0,00	0,00
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	96,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	99,90	0,00	0,00	0,00	0,01
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metanol	99,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,99

Entre com:
0 -> inicialização
1 -> planta CH3Cl sem reciclo
2 -> planta CH3Cl com reciclo
3 -> planta integrada sem reciclo
4 -> planta integrada com reciclo

CALCULO	2
Conversão CH_3Cl	98%
Conversão $(CH_3)_2O$	1%
Perc. Produto CH_3Cl	100%
Conversão CH_2Cl_2	0,0%
Conversão $CHCl_3$	0,0%
Conversão CCl_4	0,0%
RM HCl/CH3OH	1,5
Conc. final H_2SO_4	80,1
Conc. final HCl	21,0
RM Cl_2/CH_3Cl	0,0

Figura 3.10 - Dados de Entrada para o Balanço Material do processo

As células com a cor azul claro são as células de entrada de dados, enquanto que as células com a cor amarela são células com valores calculados (conforme legenda da figura 3.6).

O balanço de massa resultante, sem levar em consideração as emissões fugitivas, é mostrado na figura 3.11. As correntes de efluentes do processo são as correntes **MR01** e **MR02** das colunas **S3** e **S2**. A primeira contém HCl diluído e a segunda, H_2SO_4 diluído.

O resultado da estimativa das emissões fugitivas, utilizando o método dos Fatores de Emissão Médios, está apresentado nas figuras 3.12 e 3.13. Na figura 3.12 estão os dados de entrada para este cálculo, baseados em uma planta típica (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1984a; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY,1984b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1993). Na figura 3.13 está apresentado o Inventário das Emissões Fugitivas. Estas emissões são calculadas interativamente com o balanço material. O novo balanço é mostrado na figura 3.14.

O total anual de Emissões Fugitivas estimado é de cerca de 21 t/ano com uma redução de geração do produto de aproximadamente 15 t/ano (em relação ao cálculo sem a consideração das emissões fugitivas).

Para a estimativa da emissão da área de estocagem foi levado em conta apenas o tanque de metanol (**L1**), uma vez que os tanques de HCl e CH_3Cl são pressurizados e, portanto, com emissão nula. Igualmente, não foram consideradas emissões dos tanques de H_2O e H_2SO_4.

Não foi considerada a emissão por transferência de material nesta planta, por ser o produto acondicionado em cilindros, sob pressão.

A estimativa das fontes secundárias, compreendendo as emissões das áreas de estocagem (tanque **L1**), de tratamento de efluentes e de caldeira está mostrada nas figuras 3.22, 3.24 e 3.25, respectivamente, correspondentes ao processo integrado.

	CORRENTE	MI01	MI02	MI03	MI04	MI05	MI06	MI07	MI08	MI09	MI10	MI11	MI12
	SERVIÇO	al.met.	met.aq.	al.reator	pr.reator	água	HCl sep.	rec. HCl	cloreto	cloreto aq.	HCl mist.	HCl aq.	pr.lav.
	Temperatura (K)	298	550	580	620	298	398	348	298	570	348	550	398
	Pressão (kPa)	101,33	303,99	288,99	268,99	303,99	273,99	253,99	101,33	303,99	253,99	303,99	273,99
VAZÃO MASSICA (kg/h)	Água	0,12	0,12	0,25	66,63	218,00	284,35	0,00	0,13	0,13	0,00	0,00	0,28
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	296,44	162,75	0,00	161,94	161,78	134,67	134,67	161,78	161,78	0,81
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metanol	119,88	119,88	119,88	1,20	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	185,13	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	185,12
	TOTAL	120,00	120,00	416,58	416,58	218,00	447,49	161,78	134,80	134,80	161,78	161,78	187,09

	CORRENTE	MI13	MI14	MI15	MI16	MI17	ME05	MR01	MR02	MP01	MP02		
	SERVIÇO	ác.sulf.	pr.2 lav.	pr.final	pr.comp.	pr.ref.	HCl 2 pr.	efl.ác.clor.	efl.ác.sulf.	met. pr.	met.2 pr.		
	Temperatura (K)	303	348	348	398	313	303	348	348	313	348		
	Pressão (kPa)	101,33	151,33	151,33	605,32	585,32	151,33	253,99	151,33	585,32	151,33		
VAZÃO MASSICA (kg/h)	Água	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	284,35	0,96	0,00	0,00		
	Ácido sulfúrico	16,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,32	0,00	0,00		
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,16	0,80	0,02	0,00		
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00		
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,19	0,01	0,00	0,00		
	Metilcloreto	0,00	183,26	183,26	183,26	183,26	0,00	0,02	1,85	183,26	0,00		
	TOTAL	17,00	183,28	183,28	183,28	183,28	0,00	285,71	20,81	183,28	0,00		

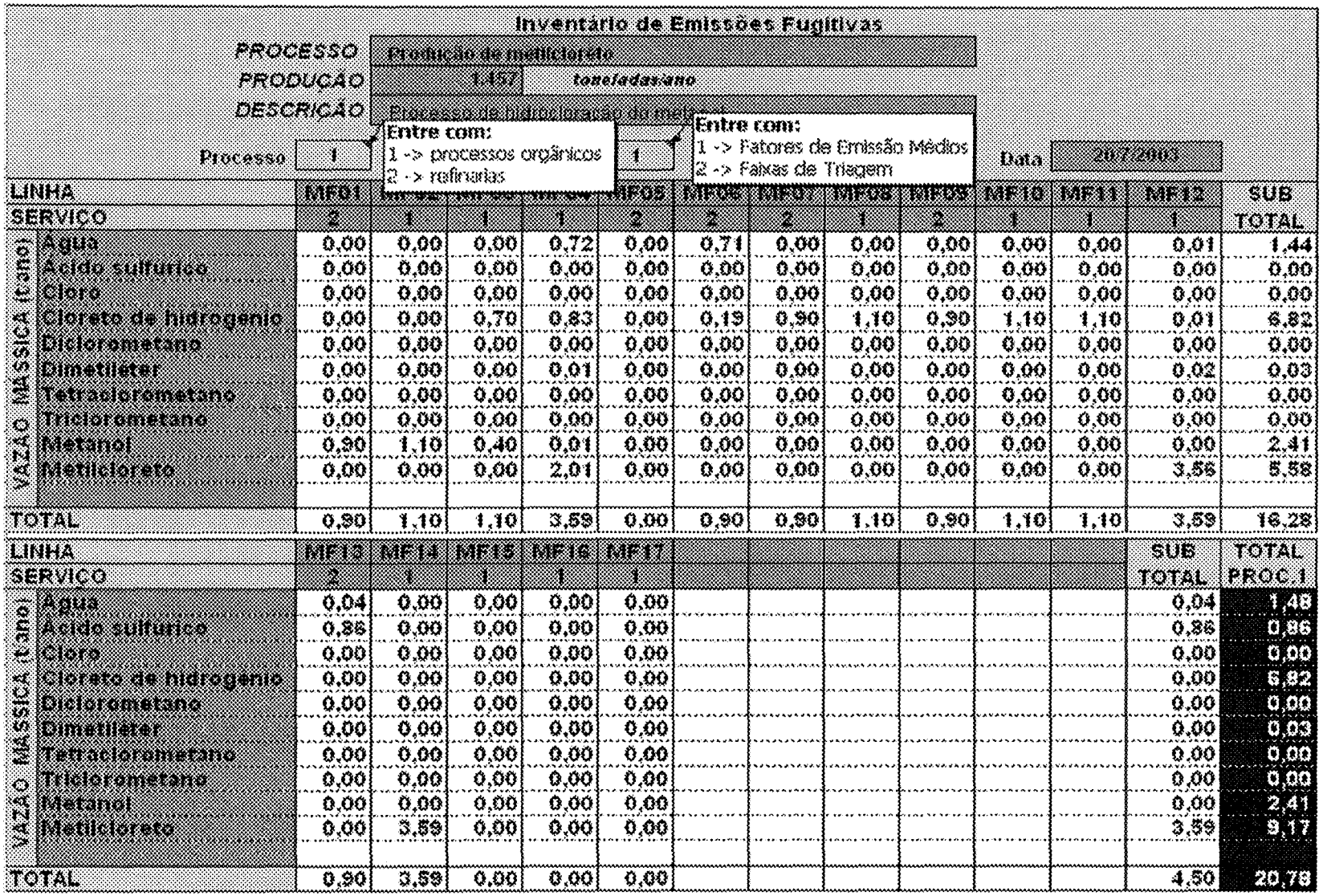
Figura 3.11 - Balanço Material do processo

		CORRENTES											
LINHA		MF01	MF02	MF03	MF04	MF05	MF06	MF07	MF08	MF09	MF10	MF11	MF12
SERVIÇO		2	1	1	1	2	2	2	1	2	1	1	1
EQUIPAMENTO	Válvula	23	23	23	23		23	23	23	23	23	23	23
	Selo de bomba	1					1	1		1			
	Selo de compressor												
	Válvula de alívio de pressão				3			3					3
	Conectores												
	Linhas desconectadas												
	Conexões de amostragem												
HORAS EM SERVIÇO		8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000
LINHA		MF13	MF14	MF15	MF16	MF17							
SERVIÇO		2	1	1	1	1							
EQUIPAMENTO	Válvula	23	23	23	23	23							
	Selo de bomba	1	1	1	1	1							
	Selo de compressor												
	Válvula de alívio de pressão		3										
	Conectores												
	Linhas desconectadas												
	Conexões de amostragem												
HORAS EM SERVIÇO		8000	8000	8000	8000	8000							

Entre com:
1 para gás
2 para líquido leve
3 para líquido pesado

		FATORES DE EMISSÃO											
FATOR DE EMISSÃO	Válvula	0,004	0,006	0,006	0,006	0	0,004	0,004	0,006	0,004	0,006	0,006	0,006
	Selo de bomba	0,02	0	0	0	0	0,02	0,02	0	0,02	0	0	0
	Selo de compressor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Válvula de alívio de pressão	0	0	0	0,104	0	0	0	0	0	0	0	0,104
	Conectores	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Linhas desconectadas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Conexões de amostragem	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FATOR DE EMISSÃO	Válvula	0,004	0,006	0,006	0,006	0,006	0	0	0	0	0	0	0
	Selo de bomba	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Selo de compressor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Válvula de alívio de pressão	0	0,104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Conectores	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Linhas desconectadas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Conexões de amostragem	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 3.12 - Dados de Entrada para o cálculo das Emissões Fugitivas



Inventário de Emissões Fugitivas

PROCESSO: Produção de metilcloreto

PRODUCAO: 1.157 toneladas/ano

DESCRIÇÃO: Processo de hidroclorossão do metanol

Processo: 1 — Entre com: 1 -> processos orgânicos; 2 -> refinarias

1 — Entre com: 1 -> Fatores de Emissão Médios; 2 -> Faixas de Triagem

Data: 20/7/2003

LINHA		MF01	MF02	MF03	MF04	MF05	MF06	MF07	MF08	MF09	MF10	MF11	MF12	SUB TOTAL
SERVICO		2	1	1	1	2	2	2	1	2	1	1	1	
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Água	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,44
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,70	0,83	0,00	0,19	0,90	1,10	0,90	1,10	1,10	0,01	6,82
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metanol	0,90	1,10	0,40	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,41
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	2,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,56	5,58
TOTAL		0,90	1,10	1,10	3,59	0,00	0,90	0,90	1,10	0,90	1,10	1,10	3,59	16,28

LINHA		MF13	MF14	MF15	MF16	MF17							SUB TOTAL	TOTAL PROC.1
SERVICO		2	1	1	1	1								
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Água	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00							0,04	1,48
	Ácido sulfúrico	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00							0,86	0,86
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	6,82
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	0,03
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	0,00
	Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							0,00	2,41
	Metilcloreto	0,00	3,59	0,00	0,00	0,00							3,59	9,17
TOTAL		0,90	3,59	0,00	0,00	0,00							4,50	20,78

Figura 3.13 - Inventário de Emissões Fugitivas do processo

	CORRENTE	MI01	MI02	MI03	MI04	MI05	MI06	MI07	MI08	MI09	MI10	MI11	MI12
	SERVIÇO	al.met.	met.aq.	al.reator	pr.reator	água	HCl sep.	rec. HCl	cloreto	cloreto aq.	HCl mist.	HCl aq.	pr.lav.
	Temperatura (K)	298	550	580	620	298	398	348	298	570	348	550	398
	Pressão (kPa)	101,33	303,99	288,99	268,99	303,99	273,99	253,99	101,33	303,99	253,99	303,99	273,99
VAZÃO MÁSSICA (kg/h)	Água	0,12	0,12	0,25	66,46	218,00	284,09	0,00	0,13	0,13	0,00	0,00	0,28
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	209,87	76,43	0,00	75,95	75,85	134,67	134,53	75,73	75,60	0,38
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metanol	119,88	119,77	119,63	1,20	0,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	184,67	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	184,40
	TOTAL	120,00	119,89	329,76	329,62	218,00	361,24	75,85	134,80	134,66	75,73	75,60	185,94

	CORRENTE	MI13	MI14	MI15	MI16	MI17	ME05	MR01	MR02	MP01	MP02		
	SERVIÇO	ác.sulf.	pr.2 lav.	pr.final	pr.comp.	pr.ref.	HCl 2 pr.	efl.ác.clor.	efl.ác.sulf.	met. pr.	met.2 pr.		
	Temperatura (K)	303	348	348	398	313	303	348	348	313	348		
	Pressão (kPa)	101,33	151,33	151,33	605,32	585,32	151,33	253,99	151,33	585,32	151,33		
VAZÃO MÁSSICA (kg/h)	Água	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	284,00	0,96	0,00	0,00		
	Ácido sulfúrico	16,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,21	0,00	0,00		
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,08	0,36	0,02	0,00		
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Dimetileter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00		
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,18	0,01	0,00	0,00		
	Metilcloreto	0,00	182,12	181,67	181,53	181,39	0,00	0,02	1,84	181,39	0,00		
	TOTAL	17,00	182,13	181,68	181,55	181,41	0,00	285,28	20,24	181,41	0,00		

Figura 3.14 - Balanço Material do processo incorporando as Emissões Fugitivas

Na figura 3.15 está apresentado o Inventário Geral dos Resíduos de todo o processo de hidrocloração do metanol.

Inventário de Resíduos

PROCESSO	Produção de metilcloreto
PRODUÇÃO	1.457 toneladas/ano
DESCRIÇÃO	Processo de hidrocloração de metanol
Data	28/7/2003 Valores em 1

NOME	RESÍDUOS (t/ano OU kg/t produto)		
	EMISSÕES GASOSAS	EFLUENTES LÍQUIDOS	RESÍDUOS SÓLIDOS
Água	1,40	2.279,67	
Ácido sulfúrico	0,86	129,70	
Cloro	1,84	0,00	
Cloreto de hidrogênio	2,28	2,52	
Diclorometano	5,78	0,00	
Dimetiléter	0,03	6,35	
Tetraclorometano	0,54	0,00	
Triclorometano	2,96	0,00	
Metanol	2,44	9,55	
Metilcloreto	12,02	14,36	
Dióxido de carbono	93,72		
Dióxido de enxofre	0,47		
Dióxido de nitrogênio	0,12		
Monóxido de carbono	0,07		
TOTAL	140,04	2.444,15	0,00

Figura 3.15 – Inventário de Resíduos para a Hidrocloração do metanol

Se o inventário de resíduos de um processo é conhecido, e é desejada apenas a estimativa do impacto ambiental, a planilha já está preparada para esta estimativa. A célula "*Valores em*" permite a seleção do inventário em base absoluta ou relativa. Conforme a seleção efetuada, a entrada de dados deverá ser fornecida em t/ano (base absoluta) ou em kg/t produto (base relativa).

Na figura 3.16 está apresentada a estimativa do impacto ambiental das emissões aéreas, para os indicadores das diferentes categorias de impacto consideradas, baseado no Inventário da figura 3.15. Os Fatores de Caracterização utilizados nesta estimativa são obtidos mediante uma busca no banco de compostos descrito no capítulo anterior.

Estimativa de Impacto Ambiental

PROCESSO: Produção de metilcloreto
PRODUÇÃO: 1.457 toneladas / ano
DESCRIÇÃO: Processo de hidrocloração do metanol
DATA: 30/7/2004
1 / 2

NOME	FÓRMULA	EMISSÕES AÉREAS							
		VAZÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS			
		t / ano	THT	ETA	ETT	MCG	RCO	ECA	EMN	FOF
Água	H2O	1,5								
Ácido sulfúrico	H2SO4	0,5								
Cloro	Cl2	1,8								
Cloreto de hidrogênio	HCl	9,4	4,63E+03							
Diclorometano	CH2Cl2	5,8	1,14E+04	1,93E-01	2,47E-02	5,78E+04				3,93E+02
Dimetiléter	C2H6O	0,0								4,91E+00
Tetracloreto de carbono	CCl4	0,2	1,86E+05	2,12E-01	3,97E-01	1,52E+06	1,01E+03			
Triclorometano	CHCl3	10,0	1,25E+05	9,45E-01	4,00E-01	2,99E+05				2,29E+02
Metanol	CH4O	2,4								3,42E+02
Metilcloreto	CH3Cl	12,8				2,98E+05	2,60E+02			6,51E+01
Dióxido de carbono	CO2	93,4				9,38E+04				
Dióxido de enxofre	SO2	0,5	4,50E+01					5,63E+02		2,25E+01
Dióxido de nitrogênio	NO2	9,1	1,41E+02					5,86E+01	1,52E+01	3,28E+00
Monóxido de carbono	CO	0,1								1,77E+00
TOTAL		140,0	3,28E+05	1,35E+00	8,22E-01	2,17E+06	1,27E+03	6,21E+02	1,52E+01	1,06E+03

Figura 3.16 – Impacto Ambiental para o processo de Hidrocloração do metanol

Como, tanto no processo de hidrocloração do metanol quanto no processo integrado, os efluentes líquidos e resíduos sólidos não apresentam quantidades significativas de compostos que causem impacto ambiental (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1984a; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1984b; U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1993), as correntes líquidas e sólidas não foram consideradas, neste estudo. Finalmente, na figura 3.17 estão apresentados os Indicadores Ambientais para o processo de Hidrocloração do metanol.

RESUMO DOS INDICADORES AMBIENTAIS

SIGLA	NOME	VALOR	UNIDADE
THT	TOXICIDADE HUMANA TOTAL	3,28E+05	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETA	ECOTOXICIDADE AQUÁTICA	1,35E+00	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETT	ECOTOXICIDADE TERRESTRE	8,22E-01	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
MCG	MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL	2,17E+06	kg CO_2/ ano
RCO	REDUÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO	1,27E+03	kg CFC 11/ ano
ECA	EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES	6,21E+02	kg SO_2/ ano
EMN	EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES	1,52E+01	kg PO_4/ ano
FOF	FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	1,06E+03	kg C_2H_4/ ano

Figura 3.17 – Indicadores de Impacto Ambiental para a Hidrocloração do metanol

3.4.2.2 Processo de cloração do metilcloreto

Quando são desejados produtos policlorados, é feita a integração do processo apresentado com o processo de cloração do metilcloreto. Desta forma o metilcloreto, produto do primeiro processo é a matéria-prima do segundo processo. Da mesma forma, o HCl gerado como subproduto no segundo processo pode ser reciclado como matéria-prima para o primeiro processo. Esta integração é economicamente interessante, porque o HCl, gerado nesta segunda etapa, é um gás com poucas alternativas de mercado. O fluxograma deste segundo processo é mostrado na figura 3.18.

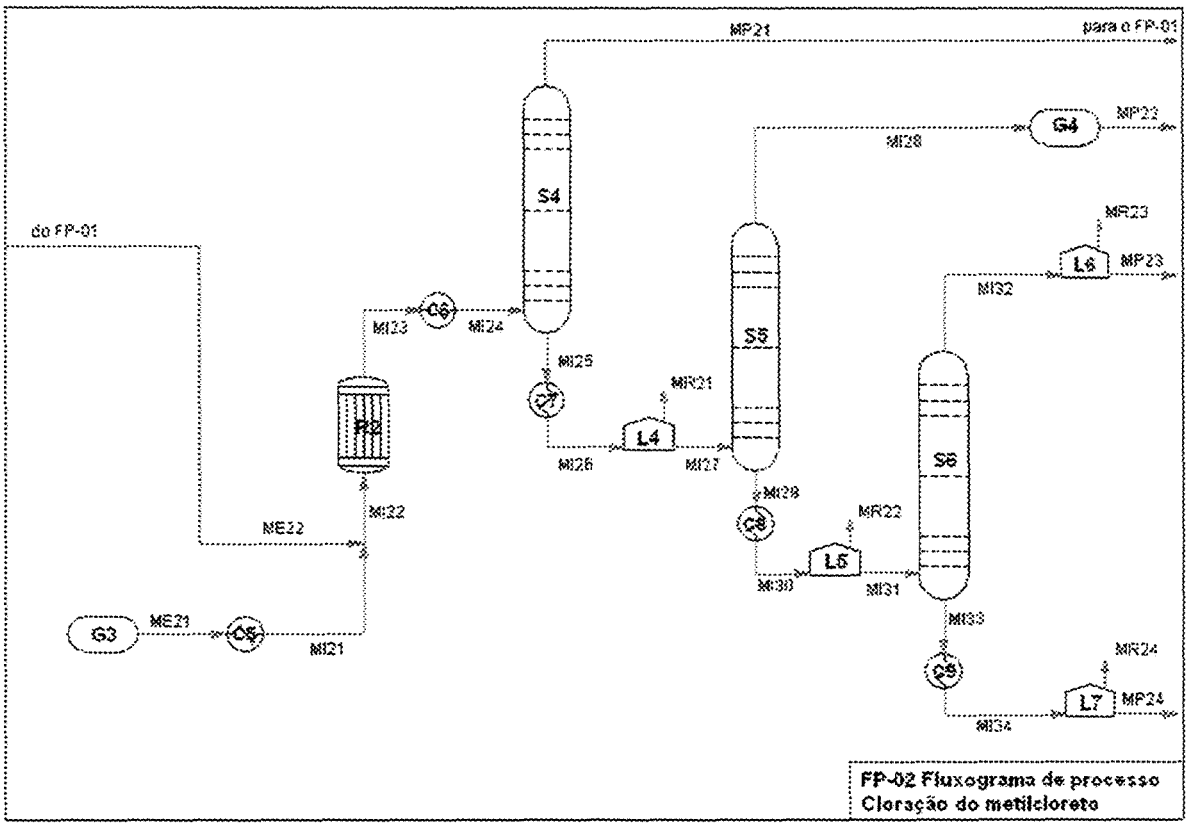


Figura 3.18 - Fluxograma do processo de cloração do metilcloreto

A geração dos compostos policlorados é feita por meio das reações químicas consecutivas, apresentadas abaixo:

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl \quad (3.20)$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl \quad (3.21)$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl \quad (3.22)$$

O balanço material restante do processo integrado (hidrocloração do metanol e posterior cloração do metilcloreto) é mostrado nas figuras 3.19 e 3.20. Na figura 3.19 é mostrado o Inventário de Emissões fugitivas e na figura 3.20 o balanço material para o segundo processo.

Este processo possui uma flexibilidade com respeito à proporção entre o diclorometano e o triclorometano produzidos. Proporções entre 30:70 e 80:20 podem ser obtidas modificando a relação molar cloro/metilcloreto (AKIYAMA, HISAMOTO e MOCHIZUKI, 1981).

Outro estudo possível é o da relação entre a quantidade de metilcloreto utilizada como matéria-prima e a quantidade vendida como produto. Se todo o metilcloreto for utilizado como matéria-prima, haverá uma produção de HCl em excesso. Este subproduto não tem um mercado muito atraente, sendo normalmente comercializado como ácido muriático, para limpezas.

A planilha desenvolvida permite a otimização do balanço material para qualquer uma destas alternativas de produção.

QUANTIDADES															
LINHA		MF21	MF22	MF23	MF24	MF25	MF26	MF27	MF28	MF29	MF30	MF31	MF32	MF33	MF34
SERVIÇO		2	1	1	1	2	2	2	1	2	1	1	1	2	1
EQUIPAMENTO	Válvula	27	25	25	25		28	28	28	25	28	25	28	25	25
	Selo de bomba	1	1		1		1	1		1	1				
	Selo de compressor														
	Válvula de alívio				3		3		3			3			
	Conectores														
	Linhas desconectadas														
	Conexões de amostragem														
BOMBAS EM SERVIÇO		8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000

FATORES DE EMISSÃO															
FATOR DE EMISSÃO	Válvula	0,004	0,006	0,006	0,006	0	0,004	0,004	0,006	0,004	0,006	0,006	0,006	0,0002	0,0002
	Selo de bomba	0,0199	0	0	0	0	0,0199	0,0199	0	0,0199	0	0	0	0	0
	Selo de compressor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Válvula de alívio	0	0	0	0,104	0	0	0	0,104	0	0	0,104	0	0	0
	Conectores	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Linhas desconectadas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Conexões de amostragem	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

LINHA		MF21	MF22	MF23	MF24	MF25	MF26	MF27	MF28	MF29	MF30	MF31	MF32	MF33	MF34	TOTAL	TOTAL
SERVIÇO		2	1	1	1	2	2	2	1	2	1	1	1	2	1	PROC. 2	GERAL
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Água	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,42
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86
	Cloro	1,03	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,84	1,84
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,69	2,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,83	9,82
	Diclorometano	0,00	0,00	0,15	0,47	0,00	0,32	0,32	3,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,11	5,11
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,07	0,20	0,00	0,11	0,11	0,00	0,18	0,25	0,70	1,34	0,00	0,00	3,02	3,02
	Triclorometano	0,00	0,00	0,28	0,87	0,00	0,60	0,60	0,00	0,78	1,08	2,99	0,00	0,05	0,05	7,30	7,30
	Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,39
	Metilcloreto	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	12,77
TOTAL		1,03	1,19	1,19	3,69	0,00	1,06	1,06	3,83	0,97	1,34	3,69	1,34	0,05	0,05	20,49	44,56

Figura 3.19 - Emissões Fugitivas do processo integrado

CORRENTE	ME21	ME22	MI21	MI22	MI23	MI24	MI25	MI26	MI27	MI28	MI29	MI30
SERVIÇO	al.Cl2	met.2 pr.	Cl2 aq.	al.reat.	pr.reat.	al.1 sep.	pes.1 sep.	pes.1 tq.	al.2 sep.	lv.2 sep.	pes.2 sep.	pes.3 tq.
Água	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloro	221,99	0,00	221,99	221,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloreto de hidrogênio	0,00	0,01	0,00	0,01	135,08	135,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	57,59	57,56	57,48	57,48	57,44	57,40	0,00	0,00
Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	44,93	44,91	44,84	44,84	44,81	0,00	44,78	44,74
Triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	89,41	89,37	89,24	89,24	89,18	0,00	89,12	89,04
Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metilcloreto	0,00	105,38	0,00	105,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	221,99	105,39	221,99	327,25	327,01	326,86	191,56	191,56	191,43	57,40	133,90	133,78

CORRENTE	MI31	MI32	MI33	MI34	MR21	MR22	MR23	MR24	MP21	MP22	MP23	MP24
SERVIÇO	al.3 sep.	lv.3 sep.	pes.3 sep.	pes.3 tq.	res.1	res.2	res.3	res.4	HCl1 pr.	dicloro	tricloro	tetracloro
Água	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	135,02	0,00	0,00	0,00
Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,92	0,00	0,00
Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tetraclorometano	44,68	0,04	44,49	44,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	44,47
Triclorometano	88,92	88,61	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	88,44	0,01
Metanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	133,61	88,65	44,49	44,49	0,00	0,00	0,01	0,00	135,02	56,92	88,49	44,48

Figura 3.20 - Balanço Material do processo de cloração do metilcloreto

A definição da percentagem desejada de cada produto é estabelecida a partir da relação de metilcloreto utilizada como matéria-prima e como produto, e da relação entre o cloro que reagiu e o metilcloreto na alimentação do reator. A composição típica deste conjunto de reações, em função da relação molar cloro/metilcloreto, é apresentada na figura 3.21 (JOHNSON, PARSONS e ROBERTS, 1959; KURTZ, 1972).

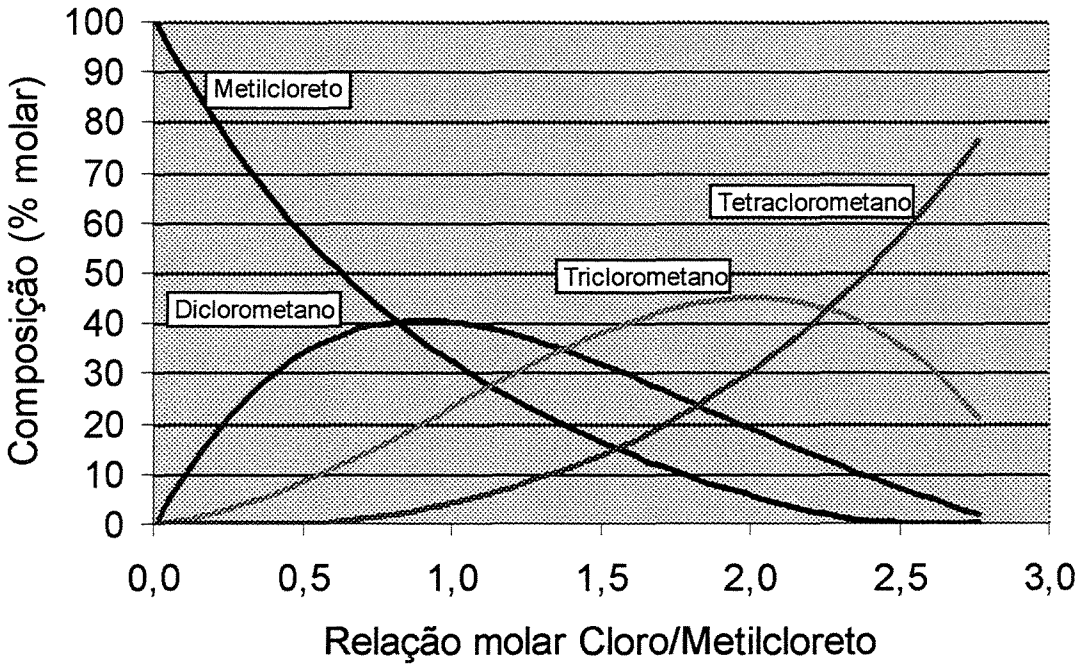


Figura 3.21 – Composição do efluente do reator

Foram consideradas as emissões de áreas de estocagem, emissões por transferência, emissões de áreas de tratamento de efluente, e emissões de áreas de caldeira e fornalhas. Na figura 3.22 é apresentada a estimativa das emissões de áreas de estocagem do processo integrado (hidrocloração do metanol e cloração do metilcloreto). Como o diclorometano (cloreto de metileno) é um produto gasoso vendido acondicionado em cilindro pressurizado, não foi considerada a emissão por transferência deste material na planta.

Emissões da Área de Estocagem

Substancia	Metanol	Clorometanos	TriTetracloro-metanos	Triclorometano	Tetracloro-metano	
Número de tanques	1	1	1	1	1	
Perdas Estáticas (t/ano)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	
Perdas por Trabalho (t/anc)	0,01	0,02	0,01	0,08	0,00	

	SUBSTÂNCIA / TANQUE	L1	L4	L5	L6	L7	TOTAL
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Água	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Diclorometano	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Tetraclorometano	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
	Triclorometano	0,00	0,02	0,01	0,09	0,00	0,12
	Metanol	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL		0,03	0,04	0,01	0,09	0,00	0,18

Figura 3.22 – Emissões da Área de Estocagem do processo integrado

Na figura 3.23 é mostrada a estimativa de emissões por transferência de material. Foram considerados apenas o triclorometano e o tetraclorometano.

Emissões de Operações de Transferência

	MP23	MP24
Fator numérico	0,3902	0,3902
Fator Saturação	0,5	0,5
Pressão de vapor (kPa)	1	1
Massa Molar (g/mol)	1	1
Temperatura do Líquido	1	1
Eficiência de Coleta (%)	0	0
Eficiência de Controle (%)	0	0

	COMPONENTE	MP23	MP24	TOTAL
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Água	0,00	0,00	0,00
	Ácido sulfúrico	0,00	0,00	0,00
	Cloro	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,00	0,00	0,00
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	0,00	0,00
	Tetraclorometano	0,00	0,04	0,04
	Triclorometano	0,09	0,00	0,09
	Metanol	0,00	0,00	0,00
	Metilcloreto	0,00	0,00	0,00
TOTAL		0,09	0,04	0,14

Figura 3.23 – Emissões de Operações de Transferência do processo integrado

Na figura 3.24 é apresentada a estimativa de emissões da área de tratamento de efluentes, baseada em Fatores de Emissão Médios. As correntes de efluentes líquidos consideradas foram **MR01** e **MR02**.

Emissões da Área de Tratamento

Fator de Emissão H_2SO_4	0,01
Fator de Emissão Cl_2	0,00
Fator de Emissão HCl	0,01
Fator de Emissão CH_2Cl_2	1,04
Fator de Emissão C_2H_6O	0,20
Fator de Emissão CCl_4	1,42
Fator de Emissão $CHCl_3$	1,04
Fator de Emissão CH_4O	1,52
Fator de Emissão CH_3Cl	1,80
Horas anuais em Serviço	8000
Eficiência da Controle	0

	COMPONENTE	MR01	MR02	TOTAL
VAZÃO MÁSSICA (ton/ano)	Água	2.271,01	7,67	0,00
	Ácido sulfúrico	0,00	129,70	1,30
	Cloro	0,00	0,00	0,00
	Cloreto de hidrogênio	0,75	3,62	0,04
	Diclorometano	0,00	0,00	0,00
	Dimetiléter	0,00	6,85	1,37
	Tetraclorometano	0,00	0,00	0,00
	Triclorometano	0,00	0,00	0,00
	Metanol	9,46	0,10	14,52
	Metilcloreto	0,15	14,72	26,76
TOTAL		2.281,36	162,66	43,99

Figura 3.24 – Emissões da Área de Tratamento do processo integrado

A emissão da área de caldeira foi estimada, a partir de Fatores de Emissão Médios, para a combustão de gás natural. A estimativa destas emissões é apresentada na figura 3.25.

Emissões de Caldeiras e Fornalhas

Tipo de Combustível	GN	OC
Demanda de Energia	2,80E+09	0,00E+00
Fator de Emissão CO_2	5,44E-02	5,44E-02
Fator de Emissão SO_2	2,72E-04	2,72E-07
Fator de Emissão NO_2	6,80E-05	6,80E-05
Fator de Emissão CO	3,80E-05	3,80E-05
Poder Calorífico	1092	1092
Eficiência da Caldeira	85	85
Eficiência de Controle	0	0

	COMPONENTE	GN	OC	TOTAL
VAZÃO MÁSSICA (t/ano)	Dióxido de carbono	164,10	0,00	164,10
	Dióxido de enxofre	0,82	0,00	0,82
	Dióxido de nitrogênio	0,21	0,00	0,21
	Monoxido de carbono	0,11	0,00	0,11
TOTAL		165,24	0,00	165,24

Figura 3.25 – Emissões da Área de Caldeiras e Fornalhas do processo integrado

Na figura 3.26 está apresentado o Inventário Geral das Emissões e do consumo de Recursos Naturais de toda a unidade integrada.

Finalmente, na figura 3.27 está apresentado o cálculo do impacto ambiental para as diferentes categorias de impacto consideradas, baseado no inventário da figura 3.26.

Inventário de Resíduos

PROCESSO	Produção de metilcloreto		
PRODUÇÃO	1.457	toneladas/ano	
DESCRIÇÃO	Processo de hidrocloração do metanol		
Data	20/7/2003	Valores em	1

NOME	RESÍDUOS (t/ano OU kg/t produto)		
	EMISSÕES GASOSAS	EFLUENTES LÍQUIDOS	RESÍDUOS SÓLIDOS
Água	1.41	2.278,68	
Ácido sulfúrico	2.16	129.70	
Cloro	1.84	0.00	
Cloreto de hidrogênio	9.09	4.37	
Diclorometano	5.34	0.00	
Dimetiléter	1.40	6.85	
Tetraclorometano	3.33	0.00	
Triclorometano	7.86	0.00	
Metanol	16.94	9.55	
Metilcloreto	39.51	14.87	
Dióxido de carbono	164.10		
Dióxido de enxofre	0.82		
Dióxido de nitrogênio	0.21		
Monóxido de carbono	0.11		
TOTAL	254,11	2.444,02	

Figura 3.26 – Inventário de Resíduos para o processo integrado

Estimativa de Impacto Ambiental

PROCESSO: Produção de metilcloreto
PRODUÇÃO: 1.457 toneladas / ano
DESCRIÇÃO: Processo de hidrocloração do metanol
DATA: 20/7/2003
1 2

NOME	FÓRMULA	VAZÃO t/ano	EMISSÕES AÉREAS							
			TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS				
			THU	ETA	ETT	MCG	RCO	ECA	EMN	FOF
Água	H_2O	1.4								
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	2.2								
Cloro	Cl_2	1.8								
Cloreto de hidrogênio	HCl	9.1	4.54E+03							
Diclorometano	CH_2Cl_2	5.3	1.06E+04	1.78E-01	2.28E-02	5.34E+04				3.63E+02
Dimetiléter	C_2H_6O	1.4								2.64E+02
Tetraclorometano	CCl_4	3.3	7.33E+05	5.38E-01	1.57E+00	5.99E+06	3.99E+03			
Triclorometano	$CHCl_3$	7.9	9.95E+04	7.48E-01	3.16E-01	2.36E+05				1.81E+02
Metanol	CH_4O	16.9								2.37E+03
Metilcloreto	CH_3Cl	39.5				6.32E+05	7.90E+02			1.99E+02
Dióxido de carbono	CO_2	164.1				1.64E+06				
Dióxido de enxofre	SO_2	0.8	7.88E+01					9.85E+02		3.94E+01
Dióxido de nitrogênio	NO_2	0.2	2.48E+02					1.53E+02	2.67E+01	6.74E+00
Monóxido de carbono	CO	0.1								3.10E+00
TOTAL		254.1	8.48E+05	1.76E+00	1.91E+00	7.07E+06	4.78E+03	1.09E+03	2.67E+01	3.43E+03

Figura 3.27 – Impacto Ambiental para o processo integrado

A figura 3.28 apresenta um resumo comparativo dos dois casos estudados.

RESUMO DOS INDICADORES AMBIENTAIS				
SIGLA	NOME	VALOR caso1	VALOR caso 2	UNIDADE
THT	TOXICIDADE HUMANA TOTAL	3,28E+05	8,48E+05	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETA	ECOTOXICIDADE AQUATICA	1,35E+00	1,76E+00	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETT	ECOTOXICIDADE TERRESTRE	8,22E-01	1,91E+00	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
MCG	MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL	2,17E+06	7,07E+06	kg CO_2/ ano
RCO	REDUÇÃO DA CAMADA DE OZONIO	1,27E+03	4,78E+03	kg CFC-11/ ano
ECA	EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES	6,21E+02	1,09E+03	kg SO_2/ ano
EMN	EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES	1,52E+01	2,67E+01	kg PO_4/ ano
FOF	FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUIMICOS	1,06E+03	3,43E+03	kg C_2H_4/ ano

Figura 3.28 – Indicadores de Impacto Ambiental para os dois casos estudados

3.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo foi descrito um método para a estimativa das mais significativas correntes de resíduos de um processo químico.

Os diferentes procedimentos de cálculo apresentados podem ser utilizados na estimativa de emissões gasosas e efluentes líquidos, tanto durante o projeto quanto na fase de operação de plantas industriais. O método dos Fatores de Emissão Médios é indicado nas etapas iniciais do projeto (projeto conceitual), enquanto o método das correlações específicas é adequado para utilização em aplicações "sob medida", isto é, para plantas em operação, onde os dados necessários para elaboração destas correlações podem ser coletados.

A associação deste método, para a estimativa das correntes de resíduos de um processo, com o método de estimativa do impacto ambiental, apresentado no capítulo 3, permite a estruturação de uma metodologia para a quantificação de forma bastante completa do impacto ambiental de um processo químico.

Esta metodologia, na forma como foi implementada, é flexível, permitindo alterações no conjunto de indicadores ambientais utilizado (mediante a

modificação da forma de determinação de cada indicador; ou da ampliação/ redução do número de indicadores desejados), de acordo com as necessidades específicas do processo considerado. Desta forma, a metodologia apresentada é perfeitamente aplicável ao projeto de um processo químico, conforme será exposto nos capítulos seguintes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIYAMA, S.; HISAMOTO, T.; MOCHIZUKI, S. Chloromethanes from methanol. *Hydrocarbon Processing*, n. 3, p. 76-78, 1981.

ALLEN, D. T.; ROSSELOT, K. S. *Pollution prevention for chemical processes*. New York : John Wiley. 1997.

ALLEN, D. T.; SHONNARD, D. R. *Green Engineering - Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2002.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Evaporation Loss from Fixed-Roof Tanks. Bulletin 2518.* First edition. Washington, DC, 1962.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Evaporation Loss from Fixed-Roof Tanks. Bulletin 2518.* Second edition. Washington, DC, 1991.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Allocation of environmental burdens in multiple-functions systems. *Journal of Cleaner Production*, v. 7, p. 101-119, 1999.

BECERRA, A. M.; CASTRO LUNA, A. E.; ARDISSONE, D. E.; PONZI, M. I. Kinetics of the Catalytic Hydrochlorination of Methanol to Methyl Chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, n. 4, p. 1040-1045, 1992.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. *Systematic Methods of Chemical Process Design*. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 1997.

CHEMICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION (CMA). *Improving Air Quality: A Guide to Estimating Secondary Emissions*. Washington, DC. 1990.

CROWE, C. M.; HAMIELEC, A. E.; HOFFMAN, T. W.; JOHNSON, A. I.; WOODS, D. R.; SHANNON, P. T. *Chemical Plant Simulation*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall. 1971.

CUNNINGHAM, D. Estimation of VOC emissions. *Journal of Cleaner Production*, v. 3, n. 4, p. 225-228, 1995.

CURRAN, L. A. *Environmental Life-Cycle Assessment*. New York : McGraw-Hill. 1996.

EKVALL, T. A market-based approach to allocation at open-loop recycling. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 29, p. 91-109, 2000.

EKVALL, T.; FINNVEDEN, G. Allocation in ISO 14041 - a critical review. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, p. 197-208, 2001.

ENVIRONMENT AUSTRALIA. *Emission Estimation Technique Manual for Combustion in Boilers.* Canberra, Australia, 2001

ENVIRONMENT AUSTRALIA. *Emission Estimation Technique Manual for Sewage and Wastewater Treatment.* Queensland, Australia, 1999.

EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY. *Atmospheric Emission Inventory Guidebook.* 1st Ed. Copenhagen, Denmark. 1996

FRANKS, R. G. E. *Modeling and Simulation in Chemical Engineering.* New York : John Wiley. 1972.

GUINÉE, J. B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; KLEIJN. R.; DE KONING, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO DE HAES, H. A.; DE BRUIJN, H.; VAN DUIN, R.; HUIJBREGTS, M. A. J. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002.

HUSSAIN, A. *Chemical Process Simulation.* New York : John Wiley. 1986.

JOHNSON, P. R.; PARSONS, J. L.; ROBERTS, J. B. Try Fluid Bed Reactors for ... Making Chloromethanes. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, n. 4, p. 499-506, 1959.

JONES, D. L.; JONES, J. W.; SEAMAN, J. C; CORSI, R. L.; BURKLIN, C. F. Models to Estimate Volatile Organic Hazardous Air Pollutant Emissions from Municipal Sewer Systems. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v. 46, p. 657-663, 1996.

KIRK OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology.* 3. ed. vol. 5, p. 668-714, New York : John Wiley. 1979.

KURTZ, B. E. Homogeneous Kinetics of Methyl Chloride Chlorination. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 11, n. 3, p. 332-338, 1972.

McKETTA, J. J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design.* vol. 8, p. 214-270, New York : Marcel Dekker. 1976.

MIHELCIC, J. R.; BAILLOD, C. R.; CRITTENDEN, J. C; RODGERS, T. N. Estimation of VOC Emissions from Wastewater Facilities by Volatilization and Stripping. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v. 43, p. 97-105, 1993.

MYERS, A. L.; SEIDER, W. D. *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations.* Englewood Cliffs, NJ : Prentice Hall. 1976.

OLDERSHAW, C. F.; SIMENSON, L.; BROWN, T.; RADCLIFFE, F. Absorption and Purification of Hydrogen Chloride from Chlorination of Hydrocarbons. *Chemical Engineering Progress*, v. 43, n. 7, p. 371-378, 1947.

PINCICE, A. B.; FERRO, A. Estimating VOC Emissions from Primary Clarifiers. *Water Environment & Technology*, v. 8, n. 6, p. 57-64, 1996.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. New York : John Wiley. 1999.

SIEGELL, J. H. Control loading emissions. *Hydrocarbon Processing*, n. 5, p. 61-70, 1998.

SIEGELL, J. H. Control loading emissions. *Hydrocarbon Processing*, n. 8, p. 45-47, 1997.

SIEGELL, J. H. Control VOC emissions. *Hydrocarbon Processing*, n. 8, p. 77-80, 1995.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 3 - separation e recycle systems, *The Chemical Engineer*, 13 Feb, 24-28, 1992.

SMITH, R. L.; MATA, T. M.; YOUNG, D. M.; CABEZAS, H.; COSTA, C.A.V. Designing environmentally friendly chemical processes with fugitive and open emissions. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, p. 125-129, 2004.

SULLIVAN, R.; ZEISE, K.; SMITH, J. Establishing emission estimation techniques for Australia. In: Proceedings... 14th International Clean Air & Environment Conference, 14-18/10/98. p. 136-141. Clean Air Society of Australia and New Zealand. Victoria, Australia. 1998.

SVETLANOV, E. B.; FLID, R. M. Catalytic Interaction of Hydrogen Chloride with Methanol. II. Kinetics of the dehydration of methanol and hydrochlorination of methyl ether on catalysts for the vapour-phase synthesis of methyl chloride. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 40, n. 12, p. 16238-1641, 1966.

SVETLANOV, E. B.; FLID, R. M.; GAREEVA, D. A. Catalytic Interaction of Hydrogen Chloride with Methanol. I. Kinetics of the vapour-phase catalytic interaction of methanol with hydrogen chloride. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 40, n. 9, p. 1236-1239, 1966.

THYAGARAJAN, M. S.; RAJINDER, K.; KULOOR, N. R. Hydrochlorination of Methanol to Methyl Chloride in Fixed Catalyst Beds. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 5, n. 3, p. 209-213, 1966.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2003.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Carbon Tetrachloride*. Research Triangle Park, North Carolina. EPA-450/4-84-007b. 1984a.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Chloroform.* Research Triangle Park, North Carolina. EPA-450/4-84-007c. 1984b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Methylene Chloride.* Research Triangle Park, North Carolina. EPA-454/R-93-006. 1993.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Air Emissions Models for Waste and Wastewater.* Research Triangle Park, North Carolina. 1994a.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Handbook Control Techniques for Fugitive VOC Emissions from Chemical Process Facilities.* Cincinnati, Ohio. 1994b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-42, Fifth Edition, Volume I:* Stationary Point and Area Sources. *Chapter 5: Petroleum Industry, Section 5.2: Transportation And Marketing Of Petroleum Liquids.* Research Triangle Park, North Carolina. 1995a.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Protocol for Equipment Leak Emission Estimates.* Research Triangle Park, North Carolina. EPA-453/R-95-017. 1995b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Emission Inventory Improvement Program. Volume II: Point Sources Chapter 4: Preferred and Alternative Methods for Estimating Fugitive Emissions from Equipment Leaks.* Morrisville, North Carolina. 1996.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Emission Factor Documentation for AP-42, Section7.1: Organic Liquid Storage Tanks.* Final Report. Research Triangle Park, North Carolina. 1997a.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Emission Inventory Improvement Program. Volume II: Point Sources Chapter 5: Preferred and Alternative Methods for Estimating Air Emissions from Wastewater Collection and Treatment.* Morrisville, North Carolina. 1997b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources. Chapter 1 External Combustion Sources Section 1.3 Fuel Oil Combustion.* Supplement E. Research Triangle Park, North Carolina. 1998a.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources. Chapter 1 External Combustion Sources Section 1.4 Natural Gas Combustion.* Supplement E. Research Triangle Park, North Carolina. 1998b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area*

Sources. Section Chapter 4 Evaporation Loss Sources Section 4.3: Waste Water Collection, Treatment and Storage. Supplement D. Research Triangle Park, North Carolina. 1999.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors. AP-42, Fifth Edition, Volume I:* Stationary Point and Area Sources. Supplements A, B, C, D e F. Research Triangle Park, North Carolina. 2000.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Emission Inventory Improvement Program. Volume II: Point Sources Chapter 2: Preferred and Alternative Methods for Estimating Air Emissions from Boilers.* Morrisville, North Carolina. 2001.

ULLMANN, F. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. ed. vol. A6, p. 233-281, New York : VCH Publishers. 1995.

WELLS, G. L.; ROBSON, P. M. *Computation for Process Engineers*. London : Leonard Hill Books. 1973.

4 CONSIDERAÇÃO AMBIENTAL NO PROJETO DE PROCESSO

4.1 INTRODUÇÃO

No capítulo 2 foi apresentada uma metodologia para o estabelecimento de relações entre as intervenções de um processo químico e os correspondentes danos ambientais. No capítulo 3 foi descrito o procedimento para a completa determinação das emissões de um processo e para a alocação dos danos ambientes pertinentes às emissões correspondentes. Estes conhecimentos prévios são indispensáveis para a consideração ambiental durante o projeto de um processo químico. No presente capítulo será analisada a forma, bem como, os métodos disponíveis para esta consideração dentro da estrutura do projeto de um processo químico.

Para isto, o capítulo está organizado da seguinte forma:

- Na seção 4.2 será apresentado um histórico do desenvolvimento da área de Engenharia de Processos Químicos e discutida a forma de consideração do impacto ambiental no projeto de um processo químico;
- Na seção 4.3 serão avaliadas as ferramentas analíticas disponíveis, e estabelecida uma estrutura de classificação que será utilizada para analisar as diferentes aplicações propostas até o presente;
- Na seção 4.4 será examinado o método mais consolidado e empregado de avaliação do impacto ambiental, a Análise do Ciclo de Vida, bem como, as implicações decorrentes de sua aplicação a processos químicos.

4.2 ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS

Dentro da Engenharia Química, a sub-área de Engenharia de Processos foi uma das últimas a desenvolver uma metodologia própria (PERLINGEIRO, 1999). Este desenvolvimento tardio, iniciado a partir da década de 60, deve-se provavelmente ao fato desta área representar a integração de conhecimentos dos diferentes níveis da Engenharia Química, conforme mostrado na figura 4.1 (PERLINGEIRO, 1999), e por ser firmemente baseada em recursos computacionais, disponíveis efetivamente somente nas últimas décadas.

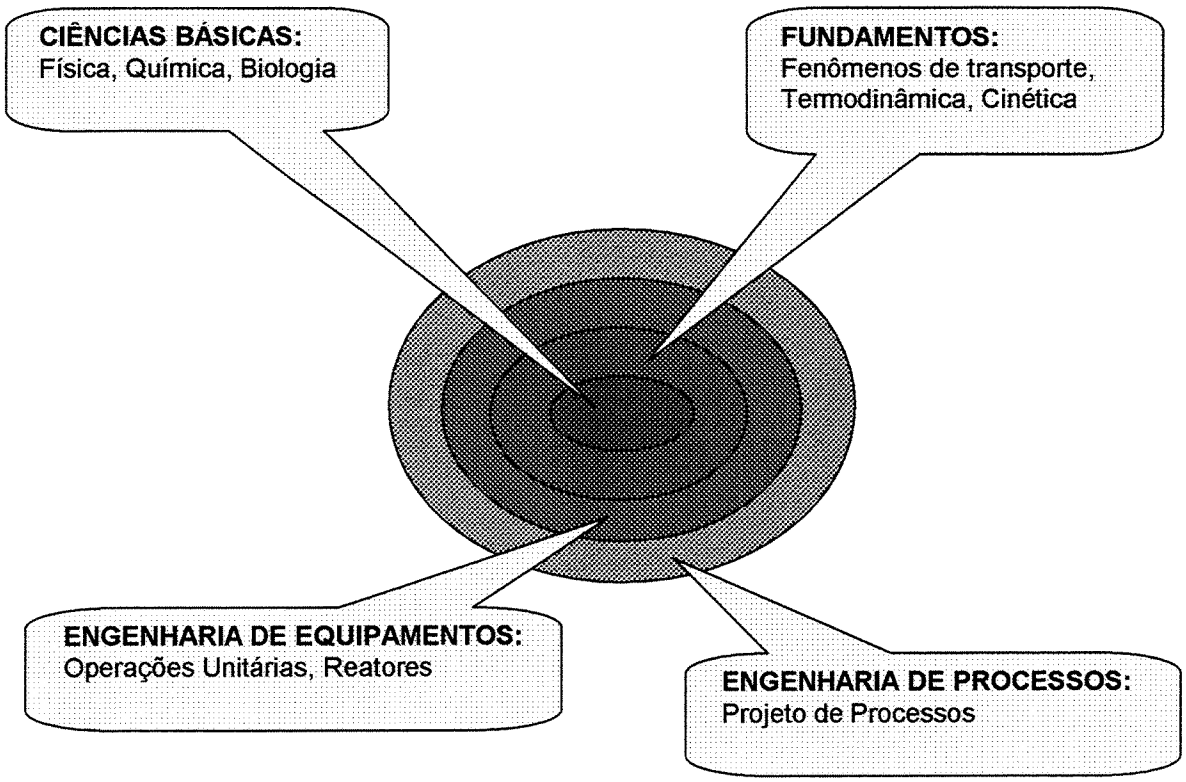


Figura 4.1 – Áreas de conhecimento da Engenharia Química

Embora tenha experimentado esta evolução lenta no seu início, na última década o crescimento nesta área foi bastante expressivo. O acompanhamento deste crescimento, a partir da revisão das publicações específicas desta área

apresentada neste capítulo, atesta o vigor atualmente alcançado na pesquisa em vários aspectos correlatos.

Os dois campos fundamentais de atuação na Engenharia de Processos são o Projeto de processos e o Acompanhamento de Processos. No primeiro, o Engenheiro Químico trabalha visando criar novos processos ou transformar estes processos em unidades industriais. No segundo campo, o Engenheiro Químico é o responsável pela análise do desempenho durante a operação de uma unidade industrial. Este segundo campo é bastante menos estudado. Aspectos específicos do Acompanhamento de Processos serão tratados no capítulo 5. Na seqüência deste capítulo será examinada a relação entre o projeto de um processo e a consideração de critérios ambientais.

4.2.1 PROJETO DE PROCESSO QUÍMICO

A estrutura clássica do Projeto de um Processo Químico pode ser delineada conforme a seqüência apresentada na figura 4.2 (BAUER, 1978).

Esta estrutura contempla as duas principais etapas características do projeto de um processo: a concepção de alternativas e a avaliação de alternativas. A concepção de alternativas também é conhecida como Síntese de processos, enquanto a avaliação de alternativas é denominada de Análise de Processos. Estas duas atividades são interativas e muitas vezes realizadas simultaneamente.

A concepção de alternativas, ou Síntese de Processos, consiste na seleção dos equipamentos, de acordo com a função que cada um desempenha, e na definição das topologias viáveis de serem adotadas (estruturadas na forma de fluxogramas alternativos). Esta etapa resulta essencialmente num problema combinatório, caracterizado pela multiplicidade de soluções (PERLINGEIRO, 1999). O número de soluções possíveis aumenta vertiginosamente com o número de equipamentos empregados. Na impossibilidade prática do desenvolvimento de um projeto detalhado para cada alternativa, surge a necessidade de uma seleção inicial das alternativas mais promissoras (BAUER, 1978). Esta seleção serve tanto para eliminar alternativas inferiores quanto para prever modificações nas

alternativas restantes (também denominada otimização tecnológica). Para isto, é empregada a Análise de Alternativas.

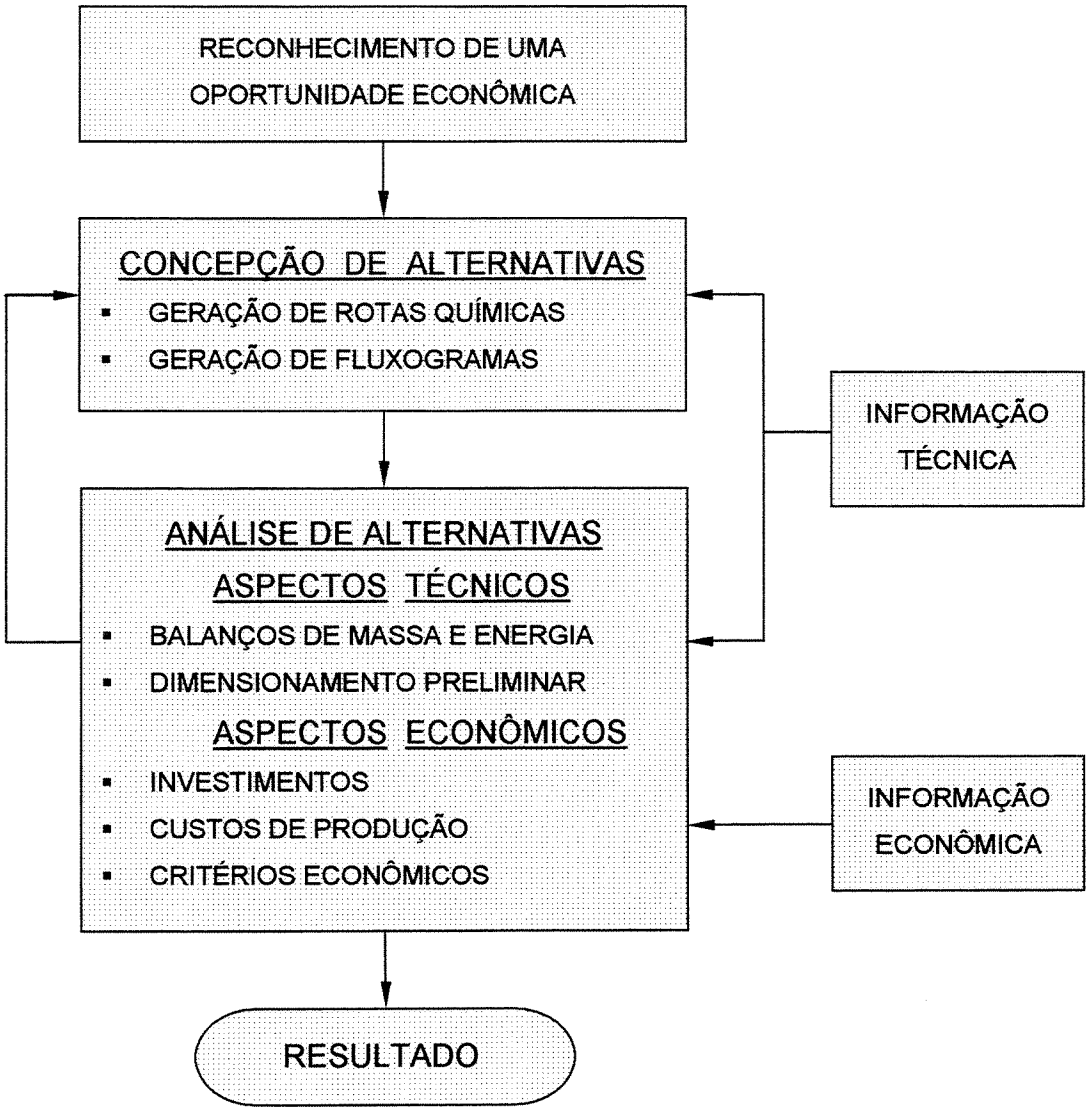


Figura 4.2 - Estrutura do Projeto de um Processo Químico

O procedimento de concepção-avaliação, como já mencionado, é executado de maneira iterativa. Para aumentar, de forma significativa, o número de alternativas e o nível e a quantidade de detalhes com que estas alternativas são avaliadas foram desenvolvidos métodos visando sistematizar a geração e a avaliação de alternativas (otimização paramétrica). Uma discussão mais aprofundada destes métodos será apresentada no próximo capítulo.

Neste capítulo, será discutida a Análise de Processos (avaliação das alternativas), normalmente empregada na seleção (otimização) tecnológica ou na comparação de diferentes alternativas para um processo.

A Análise é feita com a criação de um modelo matemático que permite a obtenção dos valores das variáveis de projeto desconhecidas. A partir destas variáveis é quantificado o desempenho de cada alternativa, feita com o estabelecimento prévio de um critério de desempenho (função-objetivo).

Até bem pouco tempo atrás, os critérios utilizados eram exclusivamente de cunho econômico. Muito recentemente, outros critérios começaram a serem considerados. Estes critérios podem ser internos à indústria química (normalmente de cunho técnico) como, por exemplo (THOMAIDIS e PISTIKOPOULOS, 1995):

- controlabilidade (PERKINS e WALSH, 1996; FISCHER, DOHERTY e DOUGLAS, 1988), que avalia a capacidade da planta responder à perturbações nas variáveis controladas;
- flexibilidade (OSTROVSKY, ACHENIE e WANG, 2000; GROSSMANN, HALEMANE e SWANEY, 1983) que avalia a capacidade da planta responder às incertezas nas variáveis de projeto;
- confiabilidade (THOMAIDIS e PISTIKOPOULOS, 1995; GOEL et al., 2002).

Entretanto, também critérios externos (impostos pela regulamentação social vigente) podem ser considerados no projeto de um processo:

- segurança industrial (SARIGIANNIS, 1994), que condiciona o desempenho do processo em relação à acidentes;
- saúde ocupacional (HENDERSHOT, 1997), que condiciona o desempenho do processo em relação à exposição dos funcionários à condições inadequadas de trabalho; e,
- impacto ambiental (HENDERSHOT, 1997), que condiciona o desempenho do processo em relação aos efluentes do processo e aos conseqüentes danos ambientais.

Neste capítulo será tratado um dos condicionantes externos, o critério ambiental.

4.2.2 CONSIDERAÇÃO AMBIENTAL NO PROJETO DE PROCESSOS

O desenvolvimento da área de Engenharia de Processos Químicos pode ser dividido em três períodos (CANO-RUIZ e McRAE, 1998). Em cada um destes períodos, o problema da análise de processos foi considerado de maneira diferente. A tabela 4.3 apresenta um resumo desta evolução.

No primeiro período, que vai até quase o final da década de 60, os raros estudos sobre projeto de processo era limitado, quase exclusivamente, aos reatores químicos (REED e STEVENS, 1963; ALMASY, JEDLOSZKY e PALLAI, 1967) e aos processos de separação (KOBLE e GOARD, 1962; MOORHEAD e HIMMELBLAU, 1962; HVISDOS, 1964). Estes estudos ainda tinham a visão da Engenharia de Equipamentos, onde o desenvolvimento de um processo passava necessariamente pela clássica seqüência de pesquisa em laboratório e posterior teste em planta-piloto.

Tabela 4.1 – Evolução da Engenharia de Processos Químicos

PERÍODO	ÉPOCA	CONSIDERAÇÃO AMBIENTAL	LITERATURA PUBLICADA
Primeiro	Até a década de 60	Como CUSTO	SHERWOOD, 1966; RUDD e WATSON, 1968
Segundo	Décadas 70-80	Como RESTRIÇÃO	VALLE-RIESTRA, 1983; ULRICH, 1984; WELLS e ROSE, 1986; DOUGLAS, 1988.
Terceiro	A partir da década de 90	Como OBJETIVO	BAASEL, 1990; PETERS e TIMMERHAUS, 1991; SINNOTT, 1993, SMITH, 1995 TURTON et al., 1998; SEIDER, SEADER e LEWIN, 1999

Os primeiros livros sobre Projeto de Processo apareceram no final deste período, trazendo alguns exemplos com este enfoque (SHERWOOD, 1966; RUDD e WATSON, 1968). O critério de otimização utilizado então era exclusivamente econômico, enquanto o problema ambiental era simplesmente encarado como custo de tratamento dos resíduos (RUDD e WATSON, 1968), ainda bastante reduzido, correspondendo a cerca de 0,1 a 0,4% do investimento total da planta. Esta situação está representada no esquema da figura 4.3.

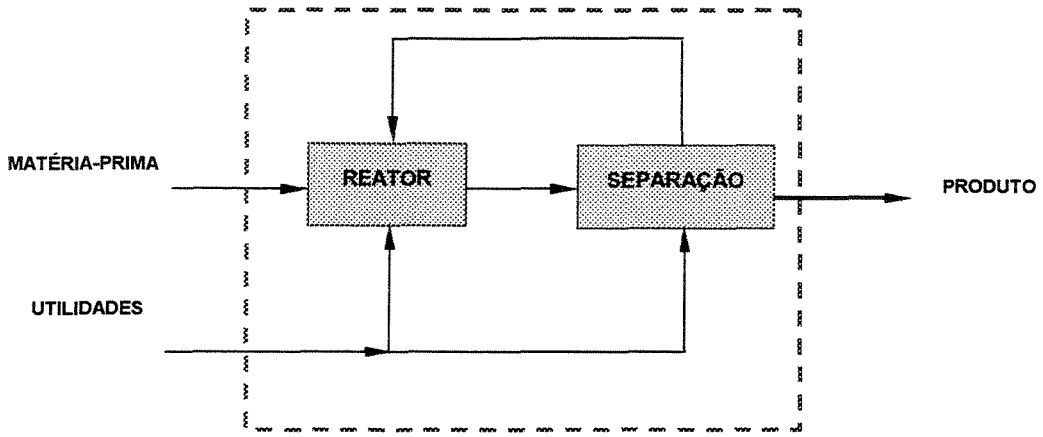


Figura 4.3 - Primeiro Período do Projeto de Processos Químicos

O segundo período, compreendendo as décadas de 70 e 80, foi desencadeado pela crise de energia. O conceito de Operação Unitária como "bloco de construção" foi consolidado e a estrutura de custos mudou, ampliando o campo de abrangência do projeto de processo que passou a incluir a interação entre as áreas de utilidades e as áreas de processo, conforme mostrado na figura 4.4.

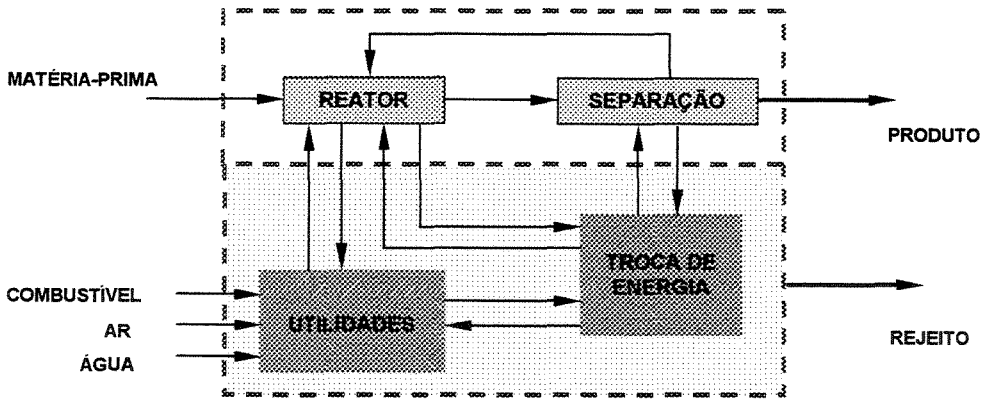


Figura 4.4 - Segundo Período do Projeto de Processos Químicos

Neste período, foram desenvolvidos, e aplicados industrialmente, métodos de integração energética, com significativas reduções de consumo de utilidades (MAIKOV, VIKOV e GALTSOV, 1972; RATHORE, VAN WORMER e POWERS, 1974a; RATHORE, VAN WORMER e POWERS, 1974b; GEYER e KLINE, 1976; PETERSON e WELLS, 1977; MORARI e FAITH, 1980; STEINMETZ e CHANEY, 1985). Entretanto, a literatura acadêmica ainda ignorou, por longo tempo, a geração de resíduos na análise de processos (VALLE-RIESTRA, 1983; ULRICH, 1984; WELLS e ROSE, 1986; DOUGLAS, 1988; BAASEL, 1990).

À medida que os custos de tratamento de resíduos para atender as exigências legais começaram a crescer, também aumentou a atenção sobre a geração de resíduos. Os livros, editados na década de 90, começaram a apresentar capítulos sobre o tratamento "fim-de-tubo" de efluentes industriais (BAASEL, 1990; PETERS e TIMMERHAUS, 1991; SINNOTT, 1993), minimização de rejeitos (SMITH, 1995) ou prevenção da poluição (TURTON et al., 1998; SEIDER, SEADER e LEWIN, 1999).

A partir da segunda metade da década de 90, algumas tendências começaram a emergir, caracterizando o terceiro período, conforme apresentado na figura 4.5. As cinco principais tendências são:

a) Inclusão das unidades de tratamento de efluentes dentro da estrutura de análise: Como o investimento na área de tratamento de efluentes pode representar até 50% do capital necessário para uma nova planta,

surgiu a oportunidade para estudos de otimização destas unidades ou aproveitamento de infra-estrutura de tratamento previamente existente;

b) Integração de Material: O êxito na redução de custos de investimento e de operação pela aplicação de técnicas de integração energética levou à extensão destas técnicas visando a integração de material (ALLEN e ROSSELOT, 1997). A aplicação destas técnicas tem propiciado significativas reduções na emissão de poluentes;

c) Mudança no foco de Operações Unitárias para Fenômenos: processos desenvolvidos a partir do conceito de Operações Unitárias tendem a possuir intrincados arranjos de intercâmbio (tubulações) entre as diversas unidades. O atual desafio na Integração de Processos é a sistematização de projetos onde ocorram mais de um fenômeno (reação, transferência de calor, transferência de massa, entre outros) no mesmo equipamento (TANSKANEN, 1999; BATRES, AOYAMA e NAKA, 2002), propiciando reduções significativas nos custos de investimento e de operação e no impacto ambiental;

d) Aplicação da Análise do Ciclo de Vida: A Análise do ciclo de vida, compreendendo desde a obtenção das matérias-primas até à disposição final do produto, desenvolvida inicialmente para aplicação a produtos (bens de consumo) vem sendo proposta, de forma crescente, na análise de processo químicos (AZAPAGIC, 1999; BURGUESS e BRENNAN, 2001); e,

e) Mudança do enfoque de emissão (concentração ou vazão) de poluente para a consideração do dano ambiental: Embora a maioria da legislação ambiental ainda seja estabelecida em termos de padrões de concentração, esta é uma visão muito simplificada do problema (ALLEN e SHONNARD, 2002). A análise dos mecanismos de mobilidade e persistência ambiental, e de exposição e toxicidade, permite uma solução mais detalhada para a avaliação do critério ambiental.

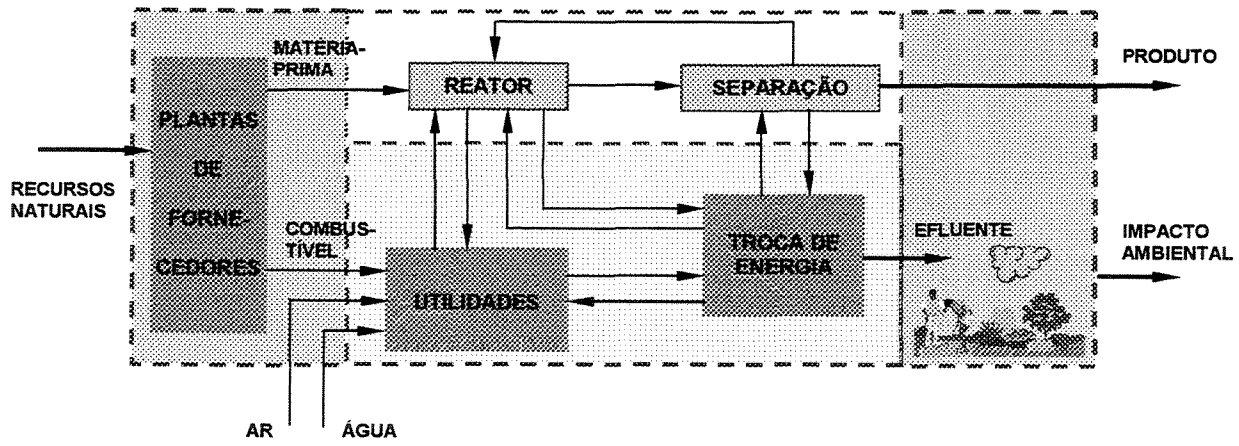


Figura 4.5 - Terceiro Período do Projeto de Processos Químicos

À medida que estas tendências estão se consolidando, surgem algumas propostas visando a consideração do impacto ambiental na otimização de processos não apenas como um custo, mas como uma restrição ou mesmo como um objetivo. Entretanto, mesmo a literatura de projeto de processos mais recente (TURTON et al., 2003; PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003) ainda trata assunto de forma incipiente.

a) Consideração ambiental como restrição

Um incremento à visão simplificada do impacto ambiental apenas como custo no projeto de um processo é a consideração de caráter restritivo. Limites superiores (definidos normalmente pela legislação ambiental) são impostos às emissões ou concentrações das correntes de resíduos do processo. As alternativas que satisfazem estas restrições são avaliadas em termos econômicos. Em alguns casos, a busca da alternativa economicamente mais atrativa e ambientalmente satisfatória, inclui o custo do tratamento e da disposição dos resíduos (ROSSITER e KUMANA, 1995).

Uma forma complementar de análise do impacto ambiental é a avaliação do desempenho econômico, enquanto o impacto ambiental é considerado em termos da capacidade de atenuação de um determinado meio receptor como, por exemplo, um rio ou a região aérea de um distrito industrial (SHARRATT e KIPERSTOK, 1996; KIPERSTOK e SHARRATT, 1997). Entretanto, esta

abordagem é sempre de aplicação específica para uma região. Além disto, é dependente da consideração do impacto das emissões de todas as outras fontes existentes no receptor considerado e, normalmente, é dependente da regulamentação ambiental e não baseada em conceitos científicos.

b) Consideração ambiental como objetivo

Uma forma de abordagem mais rigorosa é o tratamento do impacto ambiental como um objetivo único ou como um objetivo a ser balanceado com outros objetivos (SIKDAR e EL-HALWAGI, 2001; ALLEN e SHONNARD, 2002). Para tanto, é necessária uma clara definição de critérios para a quantificação do impacto ambiental. A quantificação dos diferentes critérios considerados poderá ser utilizada tanto na seleção de tecnologias ou comparação de fluxogramas alternativos (análise), quanto na síntese e otimização de processo.

As abordagens disponíveis para otimização de processos químicos com múltiplos objetivos serão descritas no próximo capítulo.

Existem ferramentas analíticas genéricas disponíveis que podem ser utilizadas para a análise de processos químicos, bem como, algumas poucas aplicações com esta finalidade e que serão vistas a seguir.

4.3 METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE PROCESSOS QUÍMICOS

A partir da segunda metade da década de 90 começaram a surgir propostas visando à consideração do impacto ambiental em diferentes áreas de atividades humanas. Estas propostas utilizam diferentes ferramentas analíticas, desenvolvidas inicialmente para aplicações em situações bem mais genéricas, e não exclusivamente em processos químicos.

A seguir são descritas e comparadas estas ferramentas analíticas, particularmente em relação à sua aplicabilidade aos processos químicos. Após as aplicações em processos químicos, apresentadas na literatura, são classificadas segundo alguns aspectos característicos e relevantes.

4.3.1 FERRAMENTAS ANALÍTICAS

As principais ferramentas analíticas desenvolvidas para o projeto de produtos e a gestão ambiental (PETTS, 1999; WRISBERG e UDO DE HAES, 2002) são:

4.3.1.1 Análise do Ciclo de Vida

A Análise do Ciclo de Vida (ACV) é a ferramenta analítica mais difundida para a avaliação das conseqüências ambientais de produtos e serviços. As principais características da ACV são:

- A ACV permite o estudo de diferentes opções de um sistema (produto ou serviço) para a execução de uma determinada *função*, ligando uma cadeia produtiva deste sistema com o respectivo impacto ambiental.
- A ACV usa uma perspectiva do "berço ao túmulo", considerando todos os processos, desde a extração de recursos naturais até a disposição final do produto após o seu uso.
- A ACV é abrangente com respeito às intervenções ambientais consideradas. Em princípio, todas as questões ambientais relacionadas com uma função desejada são especificadas como resultantes do uso de recursos naturais e de emissões dentro ciclo de vida do sistema considerado.
- A ACV pode fornecer resultados tanto quantitativos quanto qualitativos. Resultados quantitativos proporcionam uma visão mais precisa das fases mais críticas de um ciclo de vida e um melhor embasamento para avaliar diferentes alternativas para o atendimento de uma função específica.

Com relação às distinções espaciais e temporais, a ACV não leva em consideração onde ou quando os danos ambientais (extração de recursos naturais

ou emissão de poluentes) acontecem. Desta forma, a ACV considera apenas efeitos "potenciais", utilizando, para tanto, modelos em estado estacionário.

Os resultados de uma ACV podem ser especificados em diferentes posições na cadeia de mecanismos ambientais. Alguns estudos de ACV param após a fase de inventário, enquanto a maioria inclui uma fase de avaliação do impacto baseado em "*pontos intermediários*", ou mesmo em "*pontos finais*" (CURRAN, 1996).

O nível de detalhe pode ser definido dentro de uma ampla faixa, variando desde uma ACV qualitativa até uma ACV detalhada. Quanto maior o nível de detalhe, maior serão as exigências em termos de quantidade e qualidade de dados a serem levantados.

A qualidade resultante da ACV é dependente da incerteza associada aos dados e aos modelos empregados, e pode ser quantificada, por meio de uma análise de sensibilidade, indicadores de qualidade dos dados (WEIDEMA e WESNAES, 1996) ou revisão de especialistas. Entretanto, ainda falta um procedimento abrangente que avalie todas as fontes de incertezas existentes.

4.3.1.2 Análise de Entrada-Saída Ambiental

A Análise de Entrada-Saída (AES) foi proposta por Leontief (1966) visando o estudo do comportamento do comércio entre indústrias e da influência deste comércio na demanda de mão-de-obra e capital dentro da sociedade. Este comportamento é modelado a partir de relações lineares. Uma extensão deste modelo, incluindo atividades de geração e redução de poluição, foi proposta por Leontief (1970). Diferentes métodos tem sido propostos (HENDRICKSON et al., 1998) para o cálculo da geração e da eliminação da poluição na Análise de Entrada-Saída Ambiental (AESA). A AESA é freqüentemente utilizada com a perspectiva de Ciclo de Vida (HENDRICKSON et al., 1998).

O objetivo principal da AESA é a troca monetária entre os setores do sistema industrial, sendo a questão ambiental um objetivo adicional (WRISBERG e UDO DE HAES, 2002).

Um modelo de AESA é desenvolvido para uma região econômica específica, geralmente um país. A atividade econômica desta região é dividida em um número de segmentos ou setores produtivos, medidos em período de tempo determinado (usualmente um ano).

O modelo gerado é expresso através de um sistema de equações lineares, havendo três categorias básicas de modelos de AESA utilizadas (WRISBERG e UDO DE HAES, 2002) e que dependem da forma como a questão ambiental é incorporada no estudo:

- modelos generalizados: onde a matriz de coeficientes técnicos é aumentada pela inclusão de linhas e colunas refletindo as atividades de geração e redução de poluição;
- modelos econômico-ecológicos: onde é feita uma extensão na estrutura inter-indústrias original para incluir o "*setor*" ecossistema; e,
- modelos de mercadoria-por-indústria: onde os fatores ambientais são expressos como mercadorias (commodities) na matriz de entrada-saída.

A principal limitação na aplicação desta ferramenta ao caso nacional é a falta de estudos prévios definindo a estrutura de entrada-saída para a Indústria Brasileira. De qualquer forma, mesmo em países onde esta matriz já foi determinada, o nível de agregação dos setores ainda é muito grande, impossibilitando um estudo de um processo mais específico.

4.3.1.3 Entrada de Material por Unidade de Serviço

A Entrada de Material por Unidade de Serviço (EMUS) tem como principal objetivo obter informações sobre o fluxo de material visando aumentar a produtividade no uso de recursos (WRISBERG e UDO DE HAES, 2002).

A EMUS emprega freqüentemente uma abordagem de ciclo de vida e é focada em valores de entrada: todos os fluxos de entrada de material (EM), desde a extração de recursos naturais até a disposição final de rejeitos, são considerados. Entre outros, são computados minérios, petróleo, água, minerais,

ar, biomassa e outros materiais necessários no ciclo de vida de um produto ou serviço. Estes materiais são agregados em cinco categorias principais: matérias-primas abióticas, matérias-primas bióticas, solo, água e ar.

O serviço considerado representa uma função que deve ser satisfeita (executada) por um determinado produto. Este produto pode ser considerado como bem não-durável, ou seja, usado uma única vez, ou bem durável (infra-estrutura). Para os bens não-duráveis a unidade de serviço é expressa diretamente em unidades de produto (por exemplo, kg, L, peças). Para os bens duráveis ou infra-estrutura há dois grupos:

a) grupo medido em unidades de tempo, como por exemplo, móveis, roupas, brinquedos; e,

b) grupo medido em quantidades físicas representando "uso potencial", tais como eletrodomésticos (kg de roupa lavada) e carro (passageiros por km).

Os produtos e serviços analisados são restritos a uma determinada região e um período de tempo. Entretanto, os coeficientes obtidos são empregados em bases independentes de tempo e espaço.

A EMUS reflete apenas o impacto ambiental potencial associado com o uso de recursos naturais, não incluindo nenhuma avaliação do impacto ambiental de emissões dentro do ciclo de vida.

4.3.1.4 Avaliação do Risco Ambiental

A Avaliação do Risco Ambiental (ARA) tem como objetivo o exame do risco associado com a utilização de uma determinada tecnologia. A avaliação deste risco pode ser tanto qualitativa quanto quantitativa, e ser relacionada a efeitos ao homem ou ao ecossistema.

Embora a ARA possa englobar processo, atividades e substâncias, o foco principal é com a avaliação do risco associado com substâncias com relação ao homem e ao ecossistema. O modelo empregado geralmente é circunscrito à uma região e baseado em condição de estado estacionário.

A completa avaliação do risco compreende a identificação do perigo, análise da exposição, avaliação do efeito, e finalmente a caracterização do risco. Normalmente, a ARA é desenvolvida apenas para substâncias tóxicas, sendo os resultados apresentados em termos de "pontos intermediários" da cadeia de mecanismos ambientais.

As avaliações de toxicidade são baseadas no conceito de dose-resposta, realizadas a partir de exames laboratoriais com organismos de teste.

Os critérios para determinar o risco aceitável ou tolerável são definidos a partir de três abordagens principais:

a) julgamento profissional, onde especialistas estabelecem as condições;

b) histórico, onde casos precedentes definem estas condições; ou,

c) análises formais, onde procedimentos baseados em modelos teóricos são usados para esta definição.

4.3.1.5 Contabilidade do Fluxo de Material

A Contabilidade do Fluxo de Material (CFM) tem como objetivo a determinação das rotas de materiais em um país, um setor industrial, uma empresa, ou mesmo uma residência. Estes materiais podem ser substâncias individuais ou grupos de substâncias (Análise de Fluxo de Substâncias - AFS) ou materiais agregados, como por exemplo, aço ou madeira (Análise de Fluxo de Material - AFM). A CFM é baseada na AESA (BOUMAN et al., 2000).

A CFM estuda os fluxos e os estoques de material na economia de uma dada região durante um período de tempo estabelecido. As três principais aplicações da CFM relacionam-se com:

a) monitoração de inventários;

b) modelagem estática; e,

c) modelagem dinâmica.

O tipo de impacto ambiental considerado será exclusivamente relacionado com as substâncias em estudo.

A CFM não é uma ferramenta indicada para a análise de impacto ambiental de um processo químico, pois normalmente é restrita a um pequeno grupo de substâncias e que nem sempre tem uma finalidade econômica.

4.3.1.6 Análise dos Requisitos Cumulativos de Energia

A Análise dos Requisitos Cumulativos de Energia (ARCE) avalia a demanda de energia primária associada com a produção, o uso e a disposição de um bem econômico (produto ou serviço). Pode ser encarada como uma ACV restrita ao aspecto energético.

A determinação da ARCE permite previsões para:

a) o consumo de materiais correlacionados;

b) a seleção de materiais e tecnologias com respeito a um critério energético;

c) a importância do tratamento e reciclagem de materiais usados, com referência ao aspecto energético; e,

d) as emissões relacionadas com as conversões de energia durante a produção, uso e disposição de um produto.

4.3.1.7 Contabilidade do Custo Total

A Contabilidade do Custo Total (CCT) é uma ferramenta que permite a elaboração de uma análise abrangente e de longo prazo, compreendendo todos os custos internos (CURRAN, 1996). Os custos internos incluem:

a) os custos convencionais, que aparecem na contabilidade típica de uma empresa, abrangendo os custos operacionais anuais, como mão de obra, materiais e custos de investimento; e,

b) os custos menos tangíveis (indiretos) da empresa, envolvendo valores probabilísticos e mais difíceis de quantificar, normalmente colocado nas despesas gerais da empresa.

A CCT é desenvolvida para horizontes de tempo longos e para localizações específicas. A CCT consiste numa ampliação do escopo da contabilidade de custos convencional. A CCT não avalia impactos ambientais, mas calcula custos internos relativos à proteção ambiental com um nível de detalhe bastante grande.

4.3.1.8 Custeio do Ciclo de Vida

O Custeio do Ciclo de Vida (CCV) é uma ferramenta que abrange a vida completa de um produto, processo ou atividade e calcula os custos internos e externos de todo este ciclo. Atribui um valor monetário às emissões e ao uso de recursos naturais determinados com um levantamento de inventários de ciclo de vida. Diferentes métodos de atribuição do valor monetário podem ser usados (CURRAN, 1996).

Os custos do ciclo de vida considerados envolvem os custos internos e externos. Os custos internos incluem:

a) os custos convencionais, que aparecem na contabilidade típica de uma empresa, abrangendo os custos operacionais anuais, como mão de obra, materiais e custos de investimento; e,

b) os custos menos tangíveis (indiretos) da empresa, envolvendo valores probabilísticos e mais difíceis de quantificar, normalmente colocado nas despesas gerais da empresa. Os custos externos (externalidades) são aqueles que a empresa, num determinado momento, não é responsável, no sentido que nem o mercado nem a legislação atribuem estes custos diretamente à empresa. Estão relacionados com as atividades da empresa em relação às emissões e ao consumo de recursos naturais e os respectivos impactos ambientais associados.

4.3.1.9 Análise de Custo-Benefício

A Análise de Custo-Benefício (ACB) é uma ferramenta econômica para determinar em quanto os benefícios de um investimento superam os seus custos. Tem um escopo amplo e visa expressar todos os efeitos positivos e negativos em uma base monetária comum, sob uma ótica social. A principal vantagem desta ferramenta é a possibilidade de uma comparação de tecnologias e produtos em uma base científica transparente e bem elaborada, partindo de diferentes impactos de diferentes poluentes em diferentes localizações. A principal desvantagem é a dificuldade de quantificar e atribuir valor a determinados impactos, tornando sua aplicabilidade restrita, até o momento, à poluição aérea e ao impacto do uso da energia.

4.3.1.10 Combinação das ferramentas analíticas

Na medida em que nenhuma das ferramentas apresentadas é capaz de responder a todas as questões, a utilização combinada destas ferramentas parece ser um caminho promissor, porém ainda inexplorado (MOBERG, 1999; BOUMAN et al., 2000).

De forma geral, cada uma destas ferramentas apresenta características flexíveis com relação a alguns aspectos. Por exemplo, tanto a ACV quanto a AESA permitem a incorporação de novos indicadores, condicionados apenas à disponibilidade dos novos dados necessários.

Desta forma, o uso de ferramentas alternativas à ACV e a combinação destas ferramentas analíticas, na aplicação ao projeto de processos químicos, são possibilidades praticamente inexploradas até o momento.

4.3.2 CLASSIFICAÇÃO DAS APLICAÇÕES

Um número razoável de aplicações foi publicado ultimamente, com objetivo de quantificar o impacto ambiental de processos químicos. Algum esforço tem sido feito no sentido de analisar de forma sistêmica estas diferentes aplicações (HARPER, 1998; PENNINGTON e YUE, 2000; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000a, KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000b).

A utilização de métodos para quantificar o impacto ambiental tem sido dirigida para três finalidades básicas:

a) seleção de tecnologia;

b) avaliação de fluxogramas alternativos (projeto de processo); ou,

c) otimização de processos.

A otimização de processos tem sido a finalidade com maior quantidade de aplicações propostas. Como a otimização é uma atividade típica de síntese de processos, estas aplicações serão tratadas no próximo capítulo. Nesta seção serão consideradas apenas as duas primeiras finalidades.

As poucas aplicações relacionadas com a análise de processos foram classificadas de acordo com os seguintes aspectos: finalidade e uso da análise; ferramenta analítica empregada; abrangência do estudo; categorias de impacto consideradas; profundidade; e qualidade dos dados e resultados.

Na tabela 4.2 é apresentada, de forma condensada, a classificação destas aplicações de acordo com estes aspectos considerados.

a) Finalidade

A finalidade pretendida para os resultados fornece orientação para as decisões na condução de todo o trabalho. A maioria destas aplicações está voltada para a otimização de processos e, por esta razão, serão mais detalhadamente apresentadas no próximo capítulo.

Tabela 4.2 – Classificação das aplicações de análise ambiental de processos

APLICAÇÃO / AUTORES	FINALIDADE	FERRAMENTA	ABRANGÊNCIA	ANÁLISE	CATEGORIAS DE IMPACTO	REFERÊNCIAS
WAR	**C**	**ACV**	**PP**	**A**	**TH 2 ET 2 GR 4**	HILALY e SIKDAR, 1994; HILALY e SIKDAR, 1995; HILALY e SIKDAR, 1996; CASTILLO, MORA e ACEVEDO, 1999; CASTILLO e MORA, 2000.
SPI	**C**	**ACV**	**BP**	**A**	-	NARODOSLAWSKY e KROTSCHECK, 1995; KROTSCHECK e NARODOSLAWSKY, 1996
FURUHOLT	**C**	**ACV**	**BP**	**A**	**GR 4 RN 1**	FURUHOLT, 1995.
ELLIOTT et al.	**C**	**ACV**	**PP**	**A**	**GR 3 TH 2**	ELLIOTT, SOWERBY e CRITTENDEN, 1996
CAVE	**C**	**ARA**	**PP**	**A**	**ET 2**	CAVE e EDWARDS, 1997
KOLLER et al.	**C**	**ARA**	**PP**	**E**	**ET 5 TH 2**	HEINZLE et al., 1998; KOLLER et al., 1998; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER,
ARESTA	**C**	**ACV**	**BP**	**A**	**GR 5**	ARESTA e GALATOLA, 1999.
AZAPAGIC	**S**	**ACV**	**BP**	**A**	**GR 5 RN 1**	AZAPAGIC, 1999.
SONNEMANN et al.	**C**	**ACV**	**PP**	**A**	**GR 5 ET 1 TH 1**	SONNEMANN, SCHUMACHER e CASTELLS, 2000; SONNEMANN, SCHUMACHER e CASTELLS, 2003.
BURGUESS	**S**	**ACV**	**BP**	**E**	**GR 2 RN 1**	BURGUESS e BRENNAN, 2001.

Legenda

ASPECTO/ CARACTERÍSTICA	ALTERNATIVAS
(1) FINALIDADE	**S** Seleção **C** Comparação
(2) FERRAMENTA	**ACV** Análise de Ciclo de Vida **ARA** Análise de Risco Ambiental
(3) ABRANGÊNCIA	**BT** Berço-Túmulo **BP** Berço-Portão **PP** Portão-Portão
(4) ANÁLISE	**A** Ambiental **E** Econômico-ambiental
(5) CATEGORIA DE IMPACTO	**RN** Recursos Naturais **TH** Toxicidade Humana **ET** EcoToxicidade **GR** Efeitos Globais/Regionais

Uma das principais decisões ao longo do desenvolvimento de um projeto é a seleção da Melhor Técnica Disponível (MTD). Embora seja usado há longo tempo, este ainda é um conceito bastante genérico e impreciso. Algumas siglas têm sido criadas para melhor descrever a MTD. A Agência Ambiental do Reino Unido (AZAPAGIC, 1999) estabeleceu orientação para a seleção da Melhor Técnica Disponível Não Implicando Custos Excessivos (MTDNICE) e da Melhor Opção Ambiental Praticável (MOAP). A primeira sigla refere-se a técnicas (processos e equipamentos, bem como procedimentos operacionais) usadas para prevenir, e onde isto não for praticável, minimizar as emissões de substâncias prescritas na legislação para um compartimento ambiental (ar, água ou solo). A segunda sigla é usada quando as emissões são consideradas em mais de um compartimento ambiental, assegurando que haja o menor impacto para o ambiente como um todo. Azapagic (1999) justifica que as críticas a estas propostas devem-se às considerações na seleção da MOAP, refletindo exclusivamente aspectos relacionados com localizações específicas (site-specific). Isto faz com que não sejam consideradas as outras etapas do ciclo de vida. Schramm (1998) propõe que, sob o ponto de vista da Produção Mais Limpa, para uma correta comparação entre tecnologias concorrentes, é necessário uma clara definição da função a ser executada e dos critérios usados nesta avaliação.

Uma das primeiras metodologias para o estudo de fluxogramas foi proposta inicialmente por Hillaly e Sikdar (1994; 1995; 1996), baseada no balanço genérico de poluição de um processo. O algoritmo resultante foi denominado WAR (WAste Reduction) e em sua versão inicial tinha como objetivo avaliar a geração de resíduos e fornecer opções para redução destes resíduos. Nesta primeira versão, o algoritmo WAR ponderava os impactos ambientais de todos resíduos como sendo igual.

Uma das propostas baseada no conceito de sustentabilidade (NARODOSLAWSKY e KROTSCHECK, 1995; KROTSCHECK e NARODOSLAWSKY, 1996) foi aplicada na análise de melhorias no processo de produção de etanol a partir da beterraba.

Furuholt (1995) apresentou uma análise do processo de produção de combustíveis. A ênfase foi na análise de produto.

Cave e Edwards (1997) apresentaram uma análise de seis rotas de produção do metilmetacrilato.

Uma das propostas (HEINZLE et al., 1998; KOLLER et al., 1998; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000a) tinha a finalidade de análise de processos de química fina. O método foi aplicado em processos em batelada da indústria farmacêutica.

Aresta e Galatola (1999) apresentaram uma análise de seis rotas de síntese do dimetilcarbonato.

Sonnemann, Schumacher e Castells (2000) propuseram um método de análise associando dados genéricos (da literatura) e dados específicos. O método foi aplicado ao ciclo de vida da geração de eletricidade em um incinerador de resíduo municipal. Sonnemann, Schumacher e Castells (2000; 2003) apresentaram um estudo de incerteza sobre o mesmo processo.

Apenas um trabalho (AZAPAGIC, 1999) apresenta aplicações de análise ambiental visando a seleção de tecnologias. Outros dois trabalhos (ELLIOTT, SOWERBY e CRITTENDEN, 1996; BURGUESS e BRENNAN, 2001) mencionam esta possibilidade sem apresentar aplicação.

b) Ferramenta analítica

A maioria das aplicações propostas utilizou como ferramenta a ACV. Uma das propostas diferenciadas (HEINZLE et al., 1998; KOLLER et al., 1998; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000) estendeu a análise, para processos de química fina, englobando conceitos de segurança industrial e saúde ocupacional.

Uma das aplicações (CAVE e EDWARDS, 1997) utilizou conceitos de risco ambiental.

c) Abrangência

Como seriam esperadas de análises feitas por engenheiros ligados aos processos químicos, todas as aplicações limitam o estudo até o portão do processo produtivo, desconsiderando as etapas posteriores. Metade das

aplicações considera as etapas anteriores ao processo, enquanto as outras consideram apenas as etapas do processo produtivo.

d) Análise

Embora a maioria das propostas mencione a necessidade da consideração econômica simultaneamente, apenas duas propostas consideram também aspectos econômicos (HEINZLE et al., 1998; KOLLER et al., 1998; KOLLER, FISCHER e HUNGERBÜHLER, 2000a; BURGUESS e BRENNAN, 2001).

e) Categorias de impacto

Na tabela 4.2 é apresentado, para cada aplicação proposta, o número de indicadores usados em cada uma das categorias de impacto.

As categorias mais consideradas foram a dos efeitos regionais e globais, provavelmente por estarem mais firmemente estabelecidas.

Para as categorias de impacto relacionadas com toxicidade (toxicidade humana e ecotoxicidade) existem vários métodos alternativos propostos (HERTWICH, PEASE e McKONE, 1998; HERTWICH, 1999). Pennington e Yue (2000) apresentaram uma proposta de classificação dos Impactos diretos à saúde humana e ao ambiente em escala regional, não contemplando os aspectos globais e de longo prazo. Esta proposta está estruturada de acordo com uma hierarquia de impactos, baseada no nível de representação dos mecanismos ambientais (cadeias de causa-efeito) ou na complexidade (sofisticação) empregada. Esta estrutura compreende cinco níveis, variando em nível de complexidade de simples somatórios de quantidades de efluentes até avaliações de impactos detalhadas.

Categorias de impacto relacionadas com os recursos naturais têm sido pouco utilizadas.

A revisão das aplicações relacionadas com a análise de processos permite as seguintes constatações:

- O estudo visando a criação de indicadores para a quantificação do Impacto Ambiental de um processo químico está em fase inicial;

- Não existem estudos de processos químicos em regime transiente;
- Não existem trabalhos contemplando a legislação ambiental brasileira.
- Com exceção da Análise de Ciclo de Vida, para aplicações em processos químicos, as ferramentas analíticas hoje disponíveis são praticamente desconhecidas.

4.4 ANÁLISE DO IMPACTO AMBIENTAL DE UM PROCESSO QUÍMICO

Na seção anterior, foram apresentadas as principais ferramentas analíticas disponíveis para incorporação na estrutura do projeto de um processo químico. Igualmente, foram descritas e classificadas as aplicações propostas para análise de processos químicos. Na presente seção, será avaliada a incorporação destas ferramentas na metodologia de projeto de processos. A questão enfocada será estabelecer como as ferramentas analíticas descritas anteriormente, em especial a ACV, podem ser aplicadas, da forma mais efetiva, na avaliação do impacto ambiental de um processo químico. Esta é uma questão relevante, uma vez que o engenheiro químico não é um especialista em ACV.

A avaliação proposta será feita por meio de um estudo dos processos produtivos do etileno glicol e do propileno glicol, como matérias-primas para a produção de um produto denominado "solução de arrefecimento". Esta solução aquosa é produzida, no Brasil, a partir do etileno glicol. A análise será desenvolvida com a visão de um engenheiro encarregado do projeto de uma unidade de produção do etileno glicol. Como caso base, será estudada a produção do etileno glicol a partir da oxidação do etileno com oxigênio, e posterior hidratação do óxido de etileno. Na produção do óxido de etileno, será considerada também a hipótese de uso do ar, como agente oxidante. Como termo de comparação, será avaliado o processo de produção do propileno glicol a partir da reação do propileno com cloro, e posterior epoxidação da propileno cloridrina. Estas alternativas foram analisadas de acordo com a metodologia da ACV. Após o desenvolvimento de cada fase, serão feitas considerações sobre a relevância desta fase no projeto de um processo químico.

Inicialmente, será feita uma apresentação dos aspectos metodológicos da Análise do Ciclo de Vida.

4.4.1 MÉTODO DE ANÁLISE DO CICLO DE VIDA

É consenso na literatura atual (SETAC, 1997; WRISBERG e UDO DE HAES, 2002) que nenhuma das ferramentas analíticas apresentadas anteriormente seja aplicável a todos os casos considerados e atenda a qualquer um dos diferentes propósitos existentes. Destas ferramentas, a ACV tem se destacado e vem sendo adotada, de forma crescente, no projeto de processos químicos (AZAPAGIC, 1999; AZAPAGIC e CLIFT, 1999; BURGUESS e BRENNAN, 2001). Freqüentemente, a ACV tem sido apresentada como uma "maneira de pensar", ao invés de um método de trabalho (PETTS, 1999).

Como já descrito anteriormente, a ACV é uma ferramenta para avaliar os efeitos ambientais de um produto (ou sistema), desenvolvido para atender a uma determinada função. Os efeitos considerados abrangem todos os estágios da vida deste produto, desde a extração dos recursos naturais (petróleo, minérios, ar, água bruta, entre outros) até a disposição final de materiais no ambiente, ou, como é freqüentemente denominada, uma análise do "berço ao túmulo" (cradle-to-grave analysis).

Na figura 4.6 é mostrado no eixo vertical a seqüência dos estágios do ciclo de vida de um produto.

Para a satisfação da função estabelecida na ACV, este ciclo de vida inicia quando a matéria-prima é extraída ou colhida na natureza. Esta matéria-prima passa então por uma série de processos industriais (químicos ou não) e por etapas de transporte, até o produto final ser entregue ao consumidor. Após o uso, o produto é reciclado ou disposto no ambiente.

Por outro lado, para o engenheiro químico o conceito de Ciclo de Vida de um processo é bastante conhecido (ISHII, FUCHINO e MURAKI, 1997; SCHNEIDER e MARQUARDT, 2002) e possui um significado distinto.

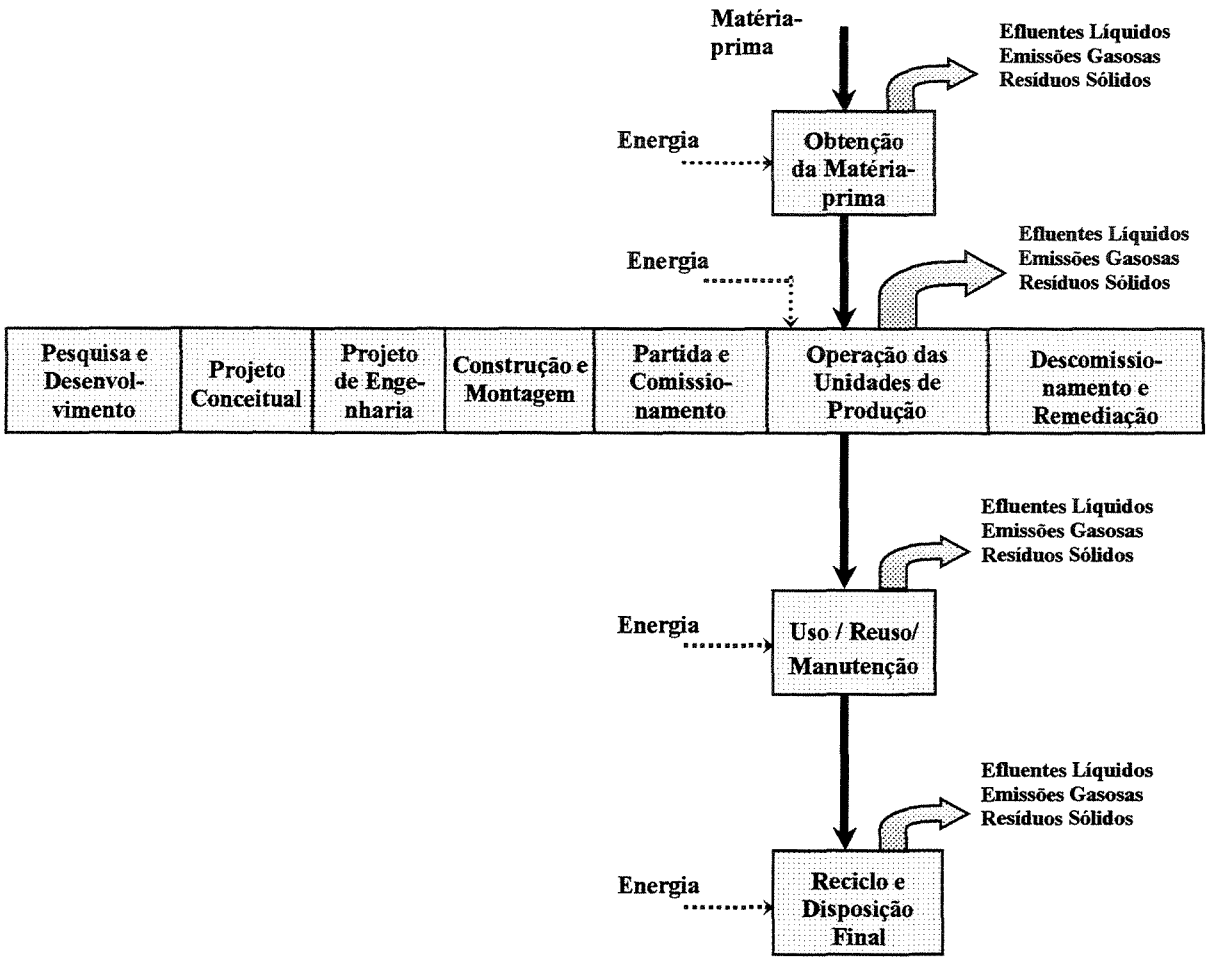


Figura 4.6 – Ciclo de Vida de Produto e de Projeto

Conforme mostrado no eixo horizontal da figura 4.6, o desenvolvimento de um processo químico começa com uma etapa de Pesquisa e Desenvolvimento. Seguem-se o projeto conceitual (síntese do processo), o projeto de engenharia (projetos básico e detalhado). Após as etapas de projeto, é iniciada a etapa de Construção e Montagem. Logo após é feita a Partida e o Comissionamento da Planta. Então, a planta tem o seu período de operação ao longo de seu tempo de vida, interrompido apenas por esporádicos e curtos intervalos de manutenção e reformas. Finalmente, a planta é descomissionada e, se necessário, uma etapa de remediação e recuperação é executada.

O uso da ACV, conciliando os dois conceitos esboçados na figura 4.6 é um desafio recente para o engenheiro químico. A ACV tem um procedimento

normalizado (NBRISO 14040, 2001), sendo desenvolvida conforme a estrutura mostrada na figura 4.7, em quatro fases:

1) Definição do Objetivo e do Escopo;
2) Análise do Inventário;
3) Avaliação do Impacto; e,
4) Interpretação.

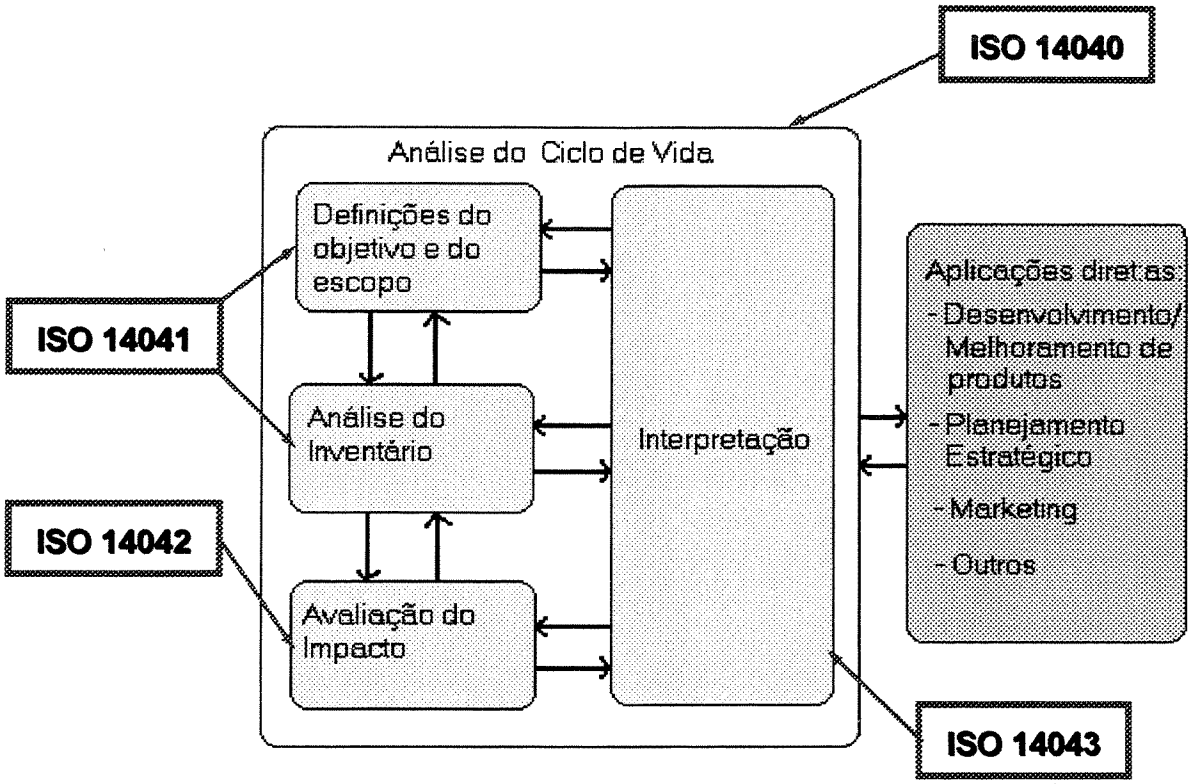


Figura 4.7 - Estrutura de uma Análise do Ciclo de Vida

De acordo com a norma existente (ISO 14041, 1998), na primeira fase, são definidos o propósito e a finalidade do trabalho. A partir desta definição, os limites de abrangência (temporais, geográficos e de tecnologia) são estabelecidos, bem como, os impactos ambientais a serem avaliados. Outros elementos importantes desta fase são a escolha da unidade funcional, base para a comparação, e a seleção das alternativas a serem analisadas.

A segunda fase é relacionada com a coleta de dados o procedimento de cálculo para estabelecer as entradas e saídas de cada unidade de processamento

(ISO 14042, 1999). Diagramas de blocos das unidades de processo e os respectivos limites são elaborados para cada alternativa considerada. Dados quantitativos para estas alternativas são coletados nesta fase. O procedimento de cálculo pode ser executado por meio de métodos essencialmente matemáticos (baseados em álgebra matricial) ou métodos iterativos, também chamados de seqüenciais, baseados em simuladores de processos (químicos ou genéricos) ou em representações gráficas como, por exemplo, redes de Petri. Durante este cálculo, para unidades de processo que são multifuncionais, ou seja, atendem mais de uma função, é necessário um passo adicional de alocação. O passo final desta fase é a agregação dos dados relativos às emissões e consumo de recursos naturais de todo o sistema considerado, gerando o Inventário do Ciclo de Vida (ICV).

A fase de Avaliação do Impacto (ISO 14042, 1999) converte o resultado da fase anterior, um inventário em base mássica, em itens ambientalmente relevantes, conforme método semelhante ao descrito no capítulo anterior. O primeiro passo é o da Caracterização, que consiste na transformação do inventário em um número de contribuições às categorias de impacto consideradas, como, por exemplo, aquecimento global e ecotoxicidade. A normalização é um passo opcional que permite que o resultado da Caracterização seja relacionado a um valor de referência, como, por exemplo, a extensão global anual destes impactos. A Ponderação é o passo final onde pesos são atribuídos aos resultados anteriores, resultando em um índice único para cada alternativa estudada.

Durante o decorrer da ACV, muitas escolhas e hipóteses devem ser feitas. A fase final, de Interpretação, compreende procedimentos sistemáticos para identificar, qualificar, verificar e avaliar a qualidade e representatividade da informação obtida nas fases anteriores (ISO 14043, 1999). Estes procedimentos podem ser divididos em cinco diferentes tipos de análise (HEIJUNGS e KLEIJN, 2000):

- Análise de contribuição;
- Análise de perturbação;
- Análise de incerteza;
- Análise comparativa; e

- Análise de discernibilidade.

Esta estrutura têm sido aplicada em variados trabalhos de consultoria (KUHNDT e BILITWSKI, 1999: ENTEC, 2000;) e de pós-graduação(KULAY, 2000; RIBEIRO, 2002; SILVA, 2002), visando o diagnóstico de setores industriais específicos ou de determinados produtos. Nestes casos, a elaboração da ACV tem sido o objetivo final do trabalho.

Entretanto, uma das muitas preocupações atuais do engenheiro químico durante a fase de projeto, é que o processo químico tenha, durante o seu período de operação, o melhor desempenho ambiental possível. Este projeto também é desenvolvido numa seqüência de passos, iniciando com uma estrutura preliminar baseada na descrição do processo, através de um diagrama de entrada-saída (TURTON et al., 2003), e terminando com o fluxograma de processo final. A ACV pode servir como ferramenta auxiliar na avaliação do desempenho ambiental ao longo de toda esta seqüência de passos.

4.4.1.1 Aspectos computacionais da ACV

A disseminação da metodologia de ACV motivou o surgimento de alguns programas específicos para esta finalidade. Não será feita uma avaliação detalhada destes programas. Para tanto, existem revisões do estado da arte sobre este ponto, feitas recentemente (MENKE, DAVIS e VIGON, 1996; CALUWE, 1997; JÖNBRINK et al., 2000; BENJAMIN, 2001; BAUER et al., 2002).

Entretanto, algumas das principais características disponíveis nestes programas que devem ser consideradas para o auxílio no projeto de um processo químico são as seguintes:

- A maioria destes programas foi desenvolvida para o uso de especialistas em ACV. O procedimento padronizado é complexo, bem como o jargão específico do método, impõem um tempo de aprendizagem excessivamente longo para os objetivos desejados. Igualmente, os preços destes programas, bastante elevados, acarreta um forte desestímulo ao uso mais generalizado.

- Os aspectos matemáticos, principalmente os relacionados aos cálculos do inventário de resíduos de etapas com reciclo, ainda não foram devidamente equacionados. Apesar do uso de relações lineares simples para o cálculo, aparentemente o não-entendimento do significado físico do reciclo e da purga de processos químicos tem dificultado a solução destes balanços (GWAK, KIM e HUR, 2003). A solução destes balanços lineares pode ser obtida por meio de álgebra matricial, programação linear ou método iterativo.
- Adicionalmente, a documentação dos programas não tem fornecido informações sobre a técnica computacional para a solução matemática do problema (HEIJUNGS e SUH, 2002). Desta forma, é difícil uma avaliação sobre a qualidade e a confiabilidade do programa e de seus resultados.

4.4.1.2 Aspectos operacionais da ACV

Por ser uma metodologia extremamente detalhada e complexa, a ACV do tipo "análise berço-túmulo" (cradle-to-grave analysis), requer uma grande alocação de recursos. Por esta razão, a ACV tem sido aplicada, em muitos casos, de forma simplificada (TODD, 1996; TODD e CURRAN, 1999) ou limitada (VIGNES, 2001). O objetivo e a finalidade da ACV definem o nível de simplificação aceitável. Com relação aos estágios do ciclo de vida considerados, três diferentes abordagens podem ser consideradas (TODD e CURRAN, 1999), conforme mostrado na figura 4.8:

- Análise portão-portão (gate-to-gate analysis): removendo todos ou alguns estágios iniciais e finais (mantendo os estágios relacionados com as unidades de produção);
- Análise berço-portão (cradle-to-gate analysis): removendo todos ou alguns estágios finais (estágios relacionados com o uso e disposição final do produto); e,

- Análise portão-túmulo (gate-to-grave analysis): removendo todos ou alguns estágios iniciais (estágios relacionados com a obtenção das matérias-primas).

O escopo normalmente atribuído ao engenheiro químico é providenciar um sistema (processo químico) capaz de fornecer uma determinada quantidade de um produto desejado no espaço de tempo especificado. Portanto, a sua avaliação do impacto ambiental está restrita a uma "análise portão-portão".

Entretanto, uma perspectiva mais ampla pressupõe uma "análise berço-portão" (cradle-to-gate analysis). Esta seria a análise mais compatível com a responsabilidade do engenheiro de processo, uma vez que todos os estágios do ciclo de vida até saída da empresa são considerados.

Finalmente, quando a função a ser atendida é definida de forma mais ampla, o engenheiro poderá englobar na sua análise as etapas de pós-processamento, ou seja, o estágio de uso (por exemplo, na seleção de um solvente menos agressivo ao ambiente), ou mesmo, o estágio de reciclo e disposição (no desenvolvimento de um material mais facilmente degradável).

Outras considerações e hipóteses sobre a aplicação da ACV serão discutidas ao longo do caso estudado.

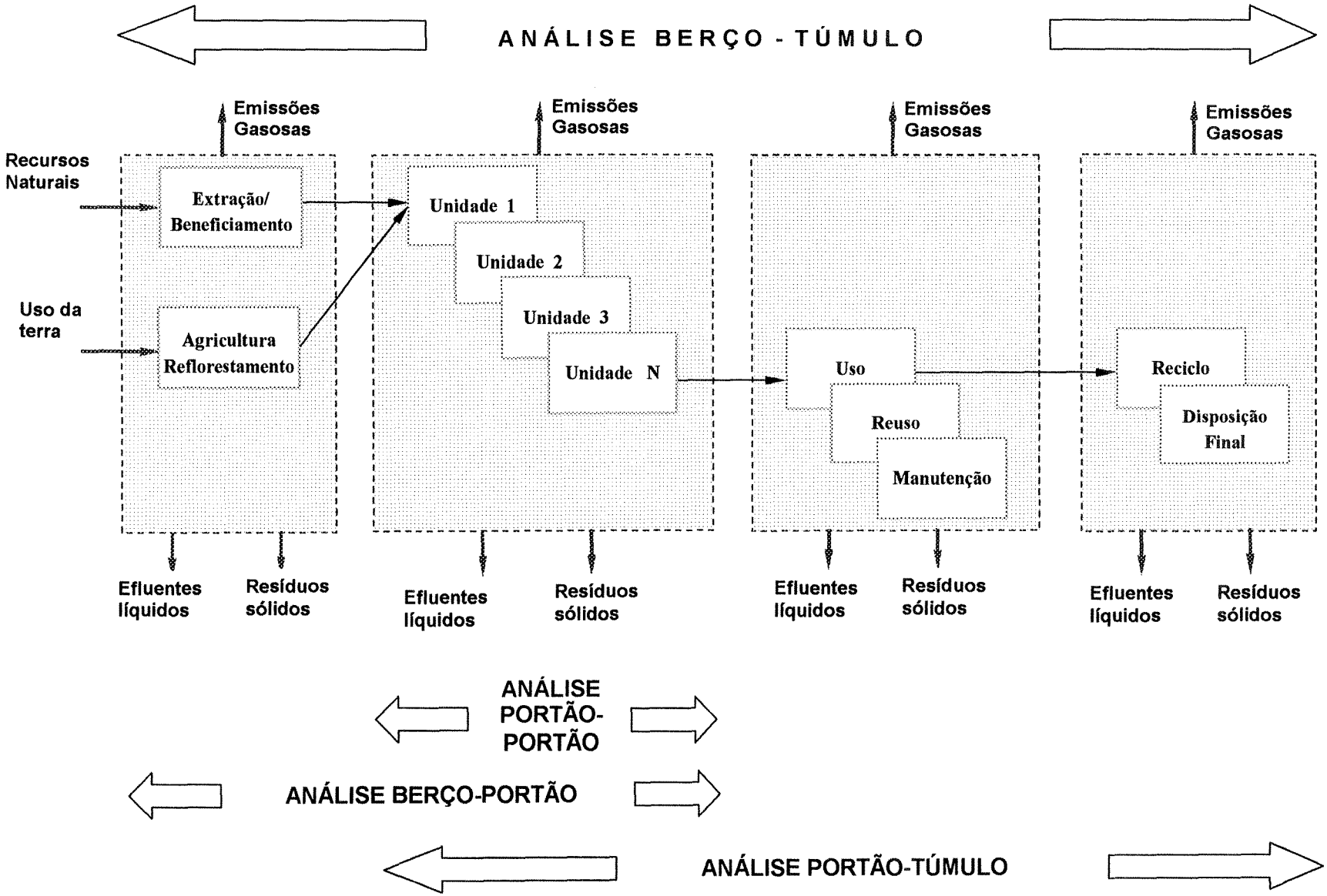


Figura 4.8 – Abordagens da Análise de Ciclo de Vida

4.4.2 DEFINIÇÕES DO OBJETIVO E DO ESCOPO

4.4.2.1 Objetivo e finalidade

O objetivo desta seção do trabalho é o desenvolvimento de uma ACV para o estudo do desempenho ambiental de soluções aquosas utilizadas como "aditivos para arrefecimento de motor endotérmico". Os requisitos desta solução estão definidos em norma brasileira (NBR 13705, 1996). Estas soluções são baseadas, no Brasil, no uso do etileno glicol. Em outros países, é utilizado, alternativamente, o propileno glicol. O caso base analisado será o do processo de produção do etileno glicol a partir da oxidação do etileno com oxigênio. Este processo será comparado com o da produção do etileno glicol a partir da oxidação do etileno com ar. Alternativamente, será também avaliado o processo de produção do propileno glicol a partir da epoxidação da propileno cloridrina. Desta forma, serão avaliadas três alternativas: solução a partir do etileno glicol com dois agentes oxidantes diferentes, oxigênio ou ar, e solução a partir do propileno glicol.

A finalidade pretendida deste trabalho é avaliar o potencial de aplicação da ACV, e de outras ferramentas analíticas complementares, na estimativa do impacto ambiental de um processo químico durante a fase de projeto do processo. Este tipo de aplicação é de interesse direto do engenheiro químico encarregado do projeto de novas unidades industriais ou de implantação de melhorias em processos existentes. Um outro uso potencial desta metodologia é como ferramenta auxiliar na busca de melhorias no Sistema de Gestão Ambiental de empresas.

4.4.2.2 Escopo

O termo "solução para arrefecimento" é mal empregado, pois é a água que fornece as condições de absorção e transferência de calor. Pelo seu baixo custo,

disponibilidade e propriedades térmicas, a água foi utilizada, desde o início do desenvolvimento dos motores de combustão interna. Entretanto, devido às características de corrosão, relativamente alto ponto de congelamento e expansão de volume de até 10%, quando congelada, o uso da água requer aditivos que previnam danos ao bloco do motor, bomba e radiador.

O principal aditivo, nos países de clima frio, é o etileno glicol que baixa o ponto de congelamento e, adicionalmente, aumenta o ponto de ebulição da solução de arrefecimento. Outros aditivos normalmente empregados incluem ainda inibidores de corrosão, agentes antiespumantes e antioxidantes.

Como o propileno glicol possui características de arrefecimento semelhantes ao etileno glicol, e toxicidade aguda, especialmente para o homem, sensivelmente menor, ele é considerado mais seguro, pelo menos, onde houver risco de ingestão.

As composições destas soluções de arrefecimento variam de acordo com as condições climáticas e com legislação ambiental de cada país. Composições "típicas" de soluções concentradas, utilizadas nos Estados Unidos, são apresentadas na tabela 4.3 (FRANKLIN ASSOCIATES LTD., 1994). Estas soluções concentradas são posteriormente diluídas com a adição de água, de forma a obter uma composição com uma faixa de 40 a 60% de etileno glicol.

Tabela 4.3 – Composições típicas de soluções de arrefecimento americanas

Componente	Etileno glicol (% massa)	Propileno glicol (% massa)
Glicol	96,2	94,0
Hidróxido de sódio	0,2	0,2
Nitrato de sódio	0,2	0,3
Silicato de sódio	0,2	0,3
Tetraborato de sódio	0,7	2,0
Ortofosfato de sódio	0,3	-
Água	2,2	3,2

O etileno glicol utilizado na solução tem como função primordial baixar o ponto de congelamento e aumentar o ponto de ebulição da solução aquosa de

arrefecimento. O fluxo de referência considerado é 100.000 L de solução de arrefecimento diluída. A norma brasileira (NBR 13705, 1996) estabelece que temperatura mínima de congelamento é -33ºC. Para atender esta especificação, a diluição deve ser feita na proporção (em volume) etileno glicol-água de 47-53 e propileno glicol-água de 52-48 (FAY, 1983; BOSEN et al.; 1987). Para a unidade funcional estabelecida, são necessários 52.400 kg de etileno glicol (densidade 1,115). A quantidade equivalente de propileno glicol é 53.980 kg (densidade 1,038).

O estabelecimento dos limites deve atender a finalidade pretendida, ou seja, a avaliação da ACV como ferramenta de projeto de processo. Desta forma, os estágios anteriores ao processo químico serão considerados, de forma simplificada, como fornecedores das matérias-primas, conforme mostrado na figura 4.9. Esta consideração simplificada consiste na prévia alocação do impacto ambiental aos produtos destes estágios iniciais. Com esta simplificação, a carga ambiental de produção do etileno, ou do propileno, será incorporada no processo de oxidação subseqüente.

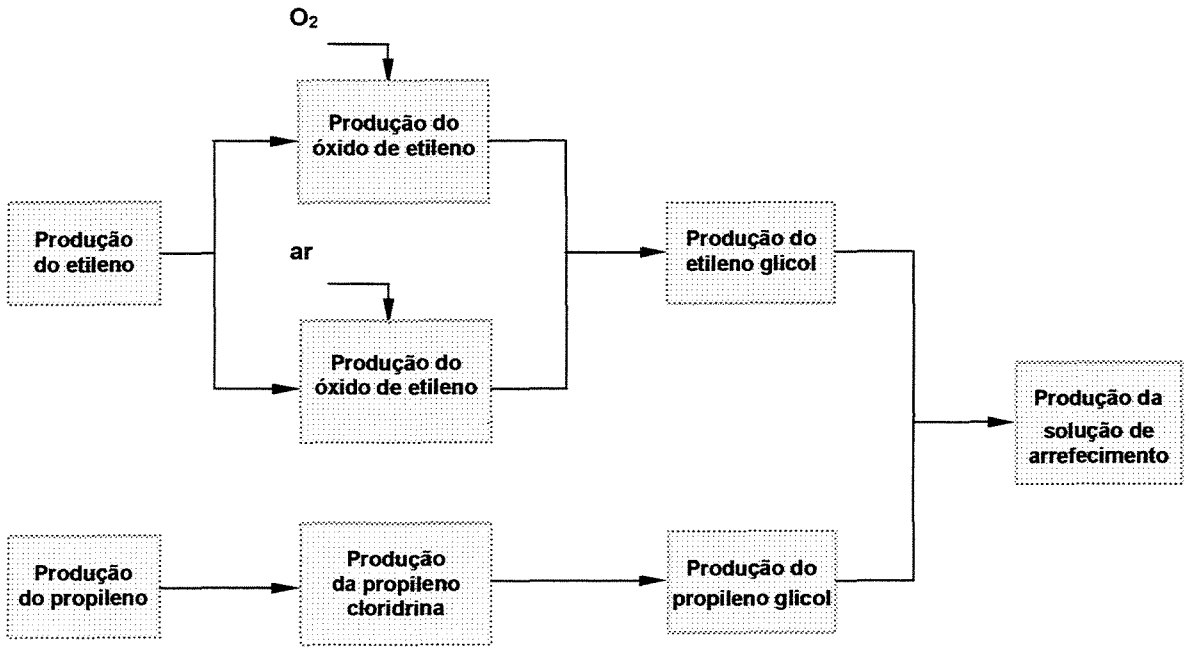


Figura 4.9 – Alternativas para a produção da solução de arrefecimento

Igualmente, será considerado apenas o estágio imediatamente seguinte ao processo químico (produção da solução de arrefecimento), também de forma simplificada. Os estágios de uso e reciclagem/disposição da solução não foram considerados. Esta configuração para o sistema estudado é pertinente, pois permite a análise do processo químico inserido no ciclo de vida de um produto, sem sobrecarregar demais esta análise com detalhes de estágios que estão fora do controle do engenheiro de processo.

Outro limite estabelecido neste trabalho é com relação à contribuição para o impacto ambiental. Serão desconsiderados os compostos que apresentem menos do que 1% de contribuição.

Os aspectos temporais e geográficos não serão considerados, por se tratar de uma análise genérica. A particularização do estudo para uma região específica ou um determinado período de tempo pode ser feito posteriormente, na medida da necessidade.

Para a fase de Análise do Impacto foram cogitadas inicialmente as seguintes categorias de impacto ambiental, conforme definidas no capítulo 2:

- Toxicidade humana;
- Ecotoxicidade aquática;
- Ecotoxicidade terrestre;
- Mudança climática global;
- Redução da camada de ozônio estratosférico;
- Emissão de compostos acidificantes;
- Eutrofização por macronutrientes;
- Formação de oxidantes fotoquímicos; e,
- Redução de recursos abióticos.

Os dados necessários para este estudo foram coletados exclusivamente na literatura (DEMAGLIE, 1976; GANS e OZERO, 1976; KIGUCHI, KUMAZAWA, e NAKAI, 1976; KUHN, 1980; LANDAU e OZERO, 1984; OZERO e PROCELLI, 1984; USEPA, 1986; MEYERS, 1986; KAHLICH, WIECHERN e LINDNER, 1987;

RESDAT e MAYER, 1987a; RESDAT e MAYER, 1987b; SULLIVAN, 1987). Com este procedimento, foi evitado o uso de dados específicos de determinadas empresas (site-specific data), mantendo o estudo com aplicação geral.

4.4.2.3 Considerações sobre a fase de definição do objetivo e do escopo

A primeira fase da ACV, por compreender atividades essencialmente de planejamento, normalmente é pouco considerada. A falta de atenção às atividades consideradas mais burocráticas é uma característica típica do engenheiro. Entretanto, conforme apresentado, nesta etapa são estabelecidas todas as justificativas para todas as decisões a serem tomadas e, por esta razão, a mesma deve ser cumprida dentro do rigor formal proposto.

4.4.3 ANÁLISE DO INVENTÁRIO

Esta fase abrange as atividades relacionadas com a quantificação das matérias-primas e energia necessárias, bem como dos resíduos gerados (sólidos, líquidos e gasosos) em todos os estágios do ciclo de vida considerado. Esta quantificação é baseada na elaboração de balanços de massa e energia, normalmente utilizando, como modelo, relações de entrada-saída lineares diretas. Para um resultado satisfatório, no levantamento do inventário é preciso desenvolver o seguinte conjunto de passos iterativos:

a) representação gráfica das alternativas propostas;

b) coleta e adequação dos dados; e,

c) processamento dos dados.

4.4.3.1 Representação Gráfica

A representação gráfica é um auxiliar importante no perfeito entendimento da ACV. Como o uso de diagramas de blocos e de fluxogramas de processo é uma tarefa incorporada no projeto de processos químicos, sua utilização é direta.

A representação gráfica pode ser realizada através da seguinte seqüência de atividades:

a) Elaborar diagramas para o estágio de produção (processos industriais);

b) Elaborar os diagramas para os estágios anteriores e posteriores;

c) Combinar e dividir os processos, onde for apropriado; e,

d) Definir os limites entre o sistema considerado e o ambiente externo.

A seguir, são discutidas as representações gráficas para as três alternativas de processo avaliadas, conforme propostas na figura 4.9.

1) Diagramas das unidades de produção

O procedimento mais adequado é iniciar a elaboração da representação gráfica pelos processos químicos, pois este é o foco da atenção do engenheiro de processo. Conforme definição prévia, as duas unidades consideradas no estágio de processos industriais são:

1) a produção do óxido de etileno (ou de propileno), com oxigênio ou ar, como oxidante; e

2) a produção do correspondente glicol.

Na figura 4.10 é apresentado o diagrama de produção do etileno glicol com oxigênio como agente oxidante.

2) Diagramas dos demais estágios

No diagrama de blocos da figura 4.11 estão representados os principais processos do estágio de obtenção das matérias-primas, etileno e propileno. Estes processos são multifuncionais, ou seja, estão relacionados à produção de um grande número de produtos, a partir de um número razoável de recursos naturais e outros insumos (JIMENEZ-GONZALEZ e OVERCASH, 2000). Como a ingerência do engenheiro de processo neste estágio é extremamente reduzida, é razoável a consideração deste estágio como um fornecedor de matéria-prima.

O estágio pós-processamento, de produção da solução de arrefecimento, será considerado apenas visando o estabelecimento de uma base de comparação.

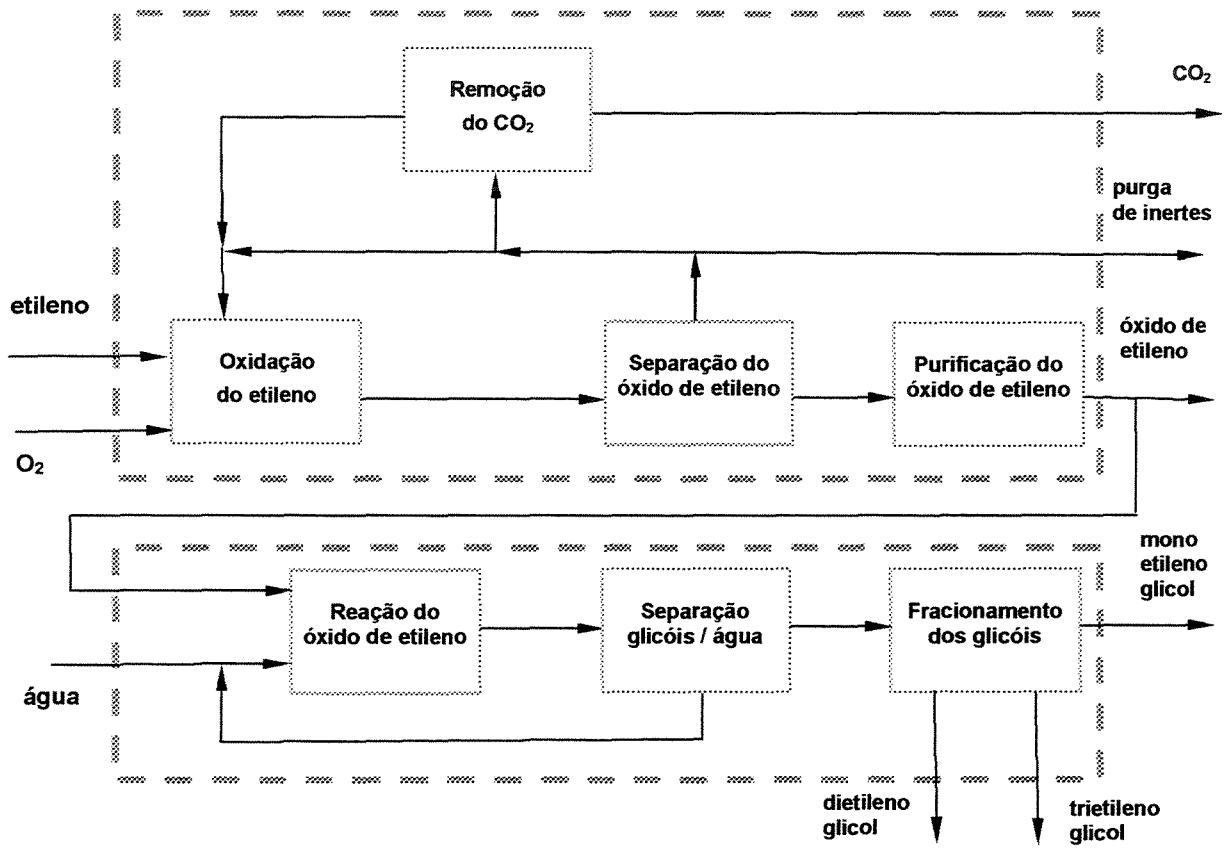


Figura 4.10 – Produção do etileno glicol (caso base)

3) Diagrama do caso base

Desta forma, a representação do caso base está apresentada no diagrama da figura 4.12, com todas as unidades auxiliares consideradas. Neste diagrama, os fluxos elementares estão representados pelas linhas duplas e os fluxos econômicos (correntes internas e correntes de produtos) estão representadas pelas linhas simples. As linhas pontilhadas em vermelho representam fluxos desconsiderados no cálculo ou, no jargão da ACV, são fluxos não acompanhados até o limite do sistema.

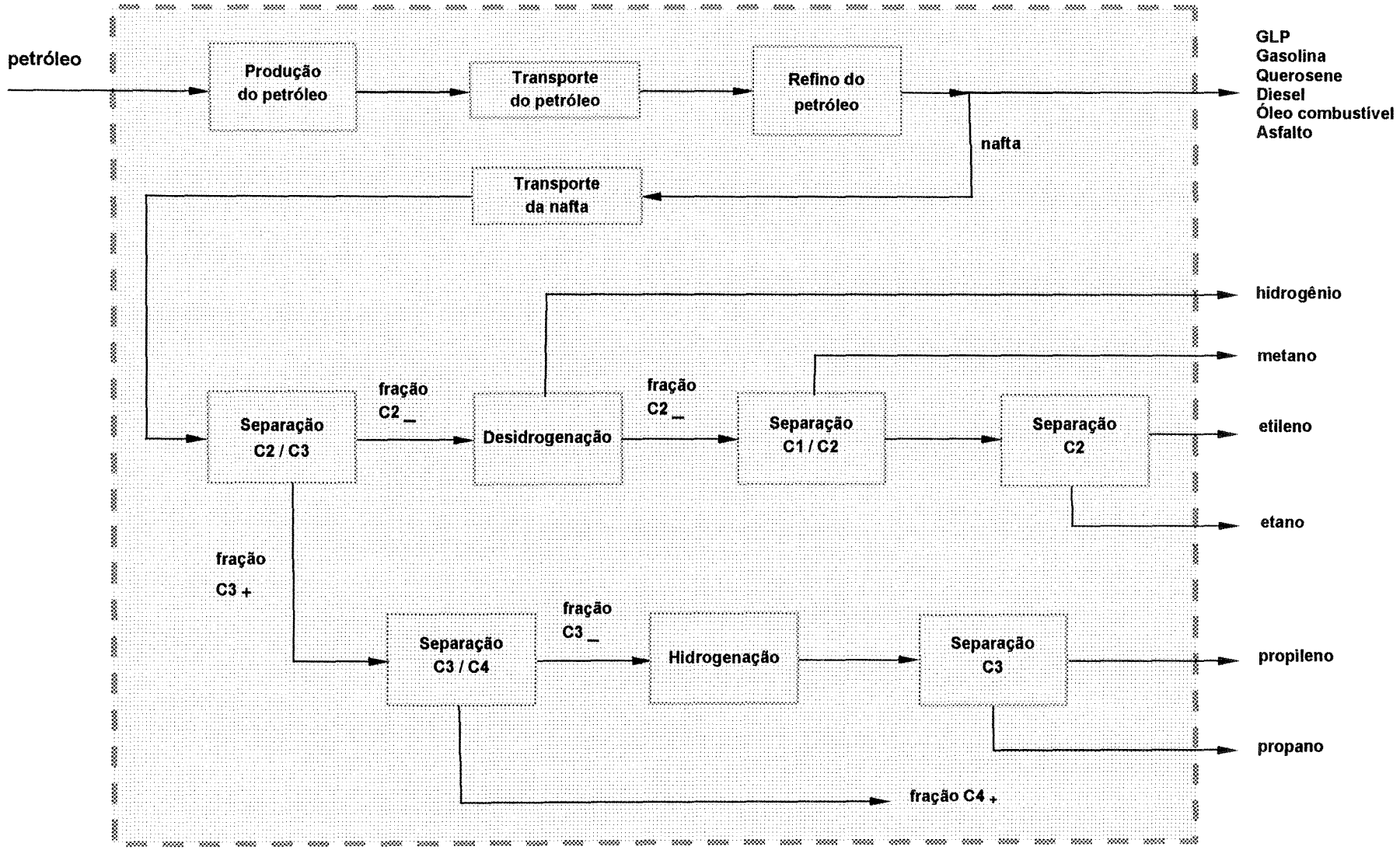


Figura 4.11 – Produção do etileno e propileno

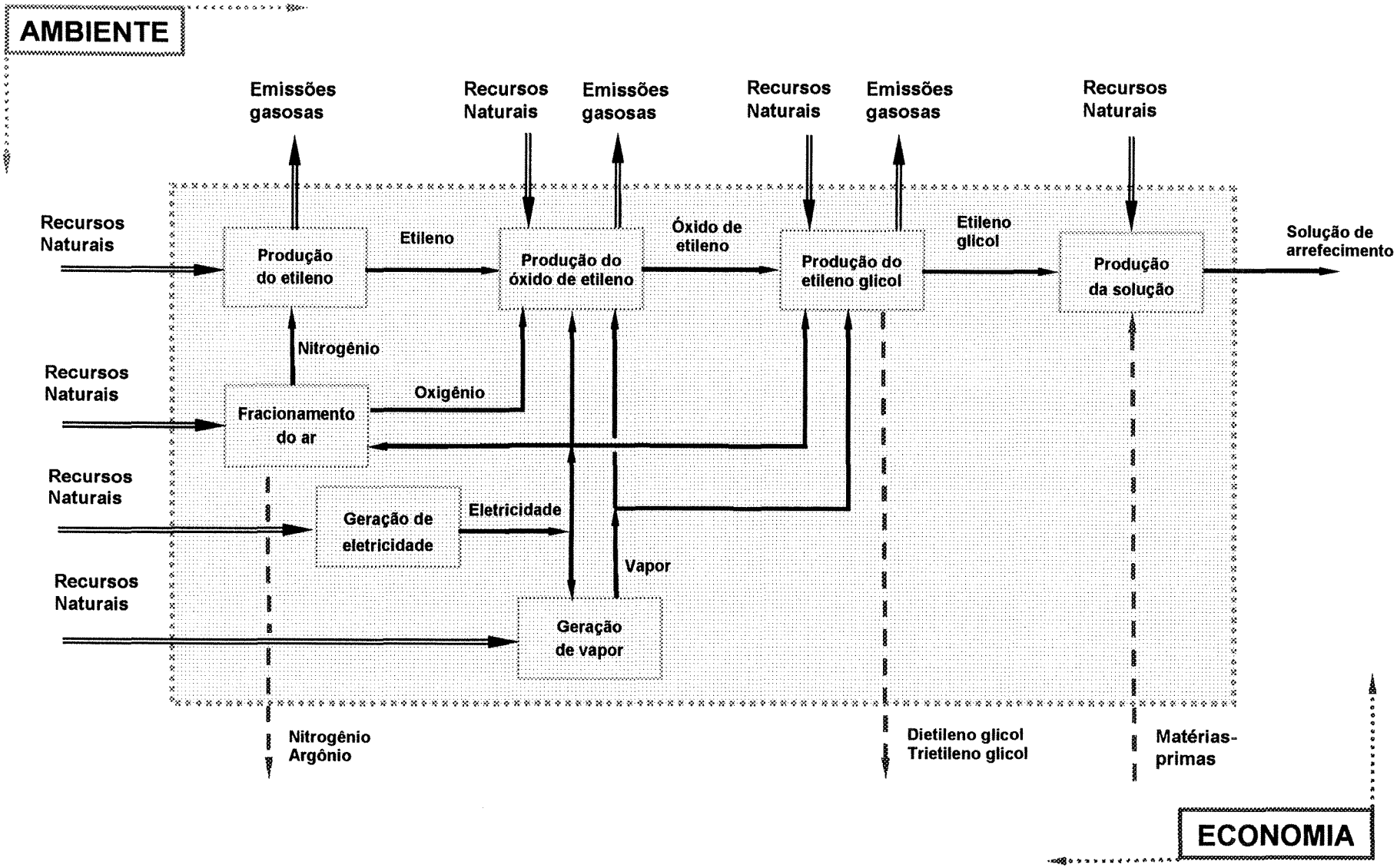


Figura 4.12 – Ciclo de Vida para o caso base

4.4.3.2 Coleta e adequação dos dados

A fase de Análise do Inventário é intensiva na utilização de dados. Por ser extremamente onerosa, a coleta de dados tem sido simplificada em muitos estudos. Uma das críticas mais comuns ao método da ACV (AYRES, 1995) refere-se à publicação de inventários com dados incompletos ou conflitantes. A maioria dos programas disponíveis não faz verificação sobre o balanço de massa dos estágios do ciclo de vida. Desta forma, a validação dos dados, um fator crítico para a qualidade do trabalho, dificilmente pode ser atestada.

4.4.3.3 Processamento dos dados

Conforme já descrito, a solução do balanço material ainda é, para muitos praticantes do método da ACV, um problema complexo. Uma primeira definição, quanto a esta solução, refere-se aos aspectos matemáticos (método utilizado) e o correspondente suporte computacional, dentre os vários programas comerciais existentes para esta finalidade. Dentro da perspectiva deste estudo, foram utilizados, para a escolha deste programa auxiliar, os seguintes critérios:

- preço do software acessível;
- facilidade de aprendizado e de uso;
- método matemático confiável; e,
- diferentes formas de análise dos resultados.

A partir destes critérios, foi selecionado o software CMLCA (CMLCA, 2003). Este programa tem as seguintes características principais:

- é gratuito para aplicações não-comerciais;
- é de utilização direta e sem dificuldade;
- utiliza como método de solução, a álgebra matricial, descrita com detalhe na literatura (HEIJUNGS e SUH, 2002);

- contém diferentes formas de análise de resultados, conforme proposta de Heijungs e Kleijn (2000); e,
- fornece, como resultado, telas com dados e gráficos bastante elucidativos.

As principais limitações deste programa são as seguintes:

- não apresenta recursos gráficos para a diagramação dos estágios do ciclo de vida; e,
- a documentação é bastante simplificada.

A ACV utiliza, como padrão, o modelo de relações lineares simulando a situação de estado estacionário. Como este modelo pode ter fácil solução pelo método da inversão de matrizes, o cálculo do inventário apresentado será baseado no referido método, e implementado em planilha Excel para conferência dos resultados do programa CMLCA. A solução pelo método da inversão de matriz é dada pela equação:

$$g_k = \sum_j \sum_i b_{k,j} (A^{-1})_{j,i} f_i \qquad (4.1)$$

ou, em álgebra matricial:

$$\boldsymbol{g = BA^{-1}f} \qquad (4.2)$$

onde:

g_k ($\boldsymbol{g}$) é o vetor de intervenções ambientais;

$b_{k,j}$ ($\boldsymbol{B}$) é a matriz de intervenções;

$(A^{-1})_{j,i}$ ($\boldsymbol{A^{-1}}$) é a matriz inversa da matriz de tecnologia ($\boldsymbol{A}$);

f_i ($\boldsymbol{f}$) é o vetor de demanda.

O vetor de demanda ***f*** representa a quantidade de produto desejada para a alternativa considerada e, portanto, apresenta todos os elementos nulos, com exceção do elemento com o valor correspondente (54.470 kg para a solução de arrefecimento com etileno glicol e 57.425 kg para a solução de arrefecimento com propileno glicol).

A matriz de tecnologia ***A*** é obtida pela justaposição de vetores de tecnologia, cada um representando as relações lineares entre as entradas e saídas dos fluxos econômicos (correntes de massa e energia trocadas entre os estágios) de cada um dos estágios considerados. Na figura 4.13 é apresentada a matriz de tecnologia para o caso base, apresentado no diagrama da figura 4.12.

MATRIZ DE TECNOLOGIA / ETAPA	UNIDADE					PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ETILENO	PRODUÇÃO DO ETILENO GLICOL	
COMPONENTES								
ETILENO	kg	1	0	0	0	-0,91	0	0
ÓXIDO DE ETILENO	kg	0	0	0	0	1	-0,81	0
ETILENO GLICOL	kg	0	0	0	0	0	1	-0,962
ELETRICIDADE	MJ	-1,05	1	-0,34	-1,8	-1,84	-0,108	0
VAPOR	kg	0	0	1	0	1,5	-5,3	0
OXIGÊNIO	kg	0	0	0	1	-1,15	0	0
NITROGÊNIO	kg	-0,012	0	0	3,9	0	0	0
ARGÔNIO	kg	0	0	0	0,05	0	0	0
DIETILENO GLICOL	kg	0	0	0	0	0	0,1	0
TRIETILENO GLICOL	kg	0	0	0	0	0	0,005	0
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	kg	0	0	0	0	0	0	-0,002
NITRATO DE SÓDIO	kg	0	0	0	0	0	0	-0,002
SILICATO DE SÓDIO	kg	0	0	0	0	0	0	-0,002
TETRABORATO DE SÓDIO	kg	0	0	0	0	0	0	-0,007
ORTOFOSFATO DE SÓDIO	kg	0	0	0	0	0	0	-0,003
SOLUÇÃO DE ARREFECIMENTO	kg	0	0	0	0	0	0	1

Figura 4.13 – Matriz de tecnologia do caso base

Para gerar a matriz inversa (A^{-1}), a matriz de tecnologia ***A*** precisa ser uma matriz quadrada e não-singular. Como apresentada na figura 4.13, esta matriz tem 7 colunas e 16 linhas. As linhas excedentes correspondem ao que, na metodologia da ACV, é denominado de *fluxos econômicos que não são acompanhados até o limite do sistema* (substâncias produzidas como subprodutos como, por exemplo,

os glicóis superiores, di e trietileno glicol), ou desde o limite do sistema considerado (substâncias utilizadas como matérias-primas, como é o caso dos outros aditivos da solução de arrefecimento). Dois procedimentos podem ser usados para resolver este problema: 1) adicionando colunas com todos elementos nulos, com exceção do elemento correspondente aa substância considerada, que teria o valor ***-1***, caso fosse uma substância produzida no sistema e ***1***, se a substância fosse utilizada pelo sistema; ou 2) removendo as linhas que correspondem às substâncias referidas. Os aspectos teóricos que suportam estes procedimentos foram apresentados por Heijungs e Suh (2002).

Na figura 4.14 é apresentada a matriz de intervenção ***B*** para o caso base.

MATRIZ DE INTERVENÇÃO / COMPONENTES	UNIDADE	ETAPA	PRODUÇÃO DO ETILENO	PRODUÇÃO DO ETILENO GLICOL	PRODUÇÃO DO ETANOL	TRATAMENTO DA ÁGUA	PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ETILENO	PRODUÇÃO DO ETILENO GLICOL	PRODUÇÃO DO DIETILENO GLICOL
PETROLEO	kg		-0,75	-0,013	-0,033	0	0	0	0
CARVAO	kg		-0,018	-0,008	-0,011	0	0	0	0
GAS NATURAL	kg		-0,64	-0,02	-0,037	0	0	0	0
AGUA DOCE	kg		-1,9	-0,38	-1,08	0	-1,5	-5	-0,022
AGUA MAR	kg		-0,25	-0,11	-0,22	0	0	0	0
AR	kg		-0,064	-7E-04	-0,002	-5,32	0	0	0
CO_2	kg		1,2	0,15	0,27	0	0,88	0	0
SO_x	kg		0,0052	0,0008	0,0014	0	0	0	0
NO_x	kg		0,0064	0,0008	0,0014	0	0	0	0
CH_4	kg		0,0058	0,0007	0,0013	0	0	0	0
CO	kg		0,0009	6E-05	8E-05	0	0	0	0
C_2H_4O	kg		0	0	0	0	0,0002	0	0
C_2H_4	kg		0	0	0	0	0,0044	0	0
$C_2H_4O_2$	kg		0	0	0	0	0	0,0009	0
RESIDUO MINERAL	kg		0,0085	0,0039	0,0054	0	0	0	0

Figura 4.14 – Matriz de intervenção do caso base

A matriz de intervenção ***B*** é obtida pela justaposição de vetores de intervenção. Cada um dos vetores representa as relações lineares entre entradas e saídas dos fluxos ambientais (correntes de troca entre os estágios e o ambiente), para um dos estágios considerados. O vetor de intervenções ambientais ***g*** representa o perfil ambiental do processo considerado, ou seja, é o

somatório de todas as intervenções no ambiente para a alternativa de processo analisada.

A matriz $\boldsymbol{BA^{-1}}$ é denominada de matriz de intensidade, onde cada coluna representa as intervenções ocasionadas em todo o ciclo de vida pela geração de uma unidade do produto (ou serviço) relacionado com esta coluna (HEIJUNGS e SUH, 2002).

Na tabela 4.4 são apresentados, para as alternativas consideradas, os vetores de intervenção ambiental por unidade funcional, calculados com a equação 4.1 (ou equação 4.2).

Tabela 4.4 – Intervenções ambientais das alternativas consideradas

INTERVENÇÃO	Caso Base	Alternativa A	Alternativa B
Uso de recursos naturais			
Petróleo (kg)	-39.722	-36.147	-58.952
Carvão (kg)	-5.113	-3.231	-12.878
Gás natural (kg)	-38.338	-33.473	-60.135
Água doce (kg)	-739.711	-343.262	-3.176.819
Água mar (kg)	-88.092	-52.292	-222.260
Ar (kg)	-262.654	-2.876	-4.021
Emissões aéreas			
CO_2 (kg)	184.237	103.711	318.951
SO_x (kg)	740	509	1.672
NO_x (kg)	778	552	1.671
CH_4 (kg)	698	495	1.510
CO (kg)	69	55	128
C_2H_4O (kg)	8	13	21
C_2H_4 (kg)	187	2.207	9
$C_2H_4O_2$ (kg)	49	49	50
Resíduos sólidos			
Resíduo mineral (kg)	2.593	1.626	6.573

Os valores negativos referem-se a consumo (recursos naturais) e os valores positivos a geração (correntes de resíduos).

4.4.3.4 Considerações sobre a fase de análise do inventário

O resultado desta fase, por si só, não justificaria a sua execução. O engenheiro de processo, dentro de sua atividade normal, realiza balanços de massa e energia, pelo menos, dentro dos limites do processo, de forma mais rigorosa e detalhada. Entretanto, esta fase é indispensável para as fases seguintes.

Conforme já descrito, o uso de modelos lineares, associado ao método matricial de solução do balanço, permite um resultado rápido e confiável. O método matricial permite o fornecimento de dados de uma forma bastante flexível, onde cada coluna, representando uma etapa do processo (por exemplo, uma operação unitária ou uma área do processo), estabelece as entradas e saídas em relação ao produto desta etapa. A solução do balanço não necessita ser realizada obrigatoriamente através de software específico. A solução obtida com uma planilha eletrônica é rápida e permite uma validação dos resultados de forma confiável.

Esta fase fornece, como conhecimento adicional para o engenheiro de processo, as relações de entrada-saída dos estágios anteriores e posteriores ao processamento industrial.

Por outro lado, o engenheiro de processo pode dar uma importante contribuição no desenvolvimento da metodologia da ACV, e particularmente da fase de Análise de Inventário, por meio da geração de modelos sobre o estágio industrial do ciclo de vida dos inúmeros produtos químicos hoje produzidos.

4.4.4 AVALIAÇÃO DO IMPACTO

Nesta fase, a tabela resultante do levantamento de inventário, realizado na fase anterior, é processada e interpretada em termos de impactos ambientais e preferências sociais.

A norma (ISO 14042, 1999) descreve procedimentos gerais, e não métodos ou modelos específicos para a avaliação do impacto ambiental. Isto implica, que qualquer metodologia que satisfaça os requisitos gerais da norma possa ser usada. Como elementos obrigatórios desta norma constam:

1) seleção das categorias de impacto, dos indicadores de cada categoria e dos modelos de caracterização;

2) classificação; e,

3) caracterização.

E como elementos opcionais desta fase, a norma estabelece os seguintes passos:

1) normalização;

2) agrupamento;

3) ponderação; e,

4) análise da qualidade dos dados.

4.4.4.1 Seleção das categorias, dos indicadores e dos modelos

Este estudo inclui as seguintes categorias de impacto básicas (grupo A) propostas por Guinée et al. (2002):

- Redução de recursos abióticos;
- Toxicidade humana;
- Ecotoxicidade aquática;
- Ecotoxicidade terrestre;
- Mudança climática global;
- Emissão de compostos acidificantes;
- Eutrofização por macronutrientes; e,
- Formação de oxidantes fotoquímicos.

A categoria de impacto de redução da camada de ozônio estratosférico não foi incluída, pois nenhuma das substâncias emitidas em quantidade considerável tem efeito sobre esta categoria de impacto.

4.4.4.2 Classificação

O primeiro passo desta fase, a classificação, envolve o estabelecimento de uma relação qualitativa entre as intervenções ambientais e os correspondentes danos ambientais. Na tabela 4.5 é apresentada a classificação das intervenções consideradas.

Tabela 4.5 – Classificação das intervenções ambientais

INTERVENÇÃO	Impacto ambiental	Indicador
Consumo de		
Petróleo Carvão Gás natural Água doce Água mar Ar	Recursos naturais	Redução dos Recursos Abióticos (**RRA**)
Emissões aéreas		
CO_2	Mudança climática global	Mudança Climática Global (**MCG**)
CO	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**POF**)
$C_2H_4O_2$	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**FOF**)
SO_x	Toxicidade humana	Toxicidade Humana (**THU**)
	Compostos acidificantes	Emissão de Compostos Acidificantes (**ECA**)
	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**FOF**)
NO_x	Toxicidade humana	Toxicidade Humana (**THU**)
	Compostos acidificantes	Emissão de Compostos Acidificantes (**ECA**)
	Macronutrientes	Eutrofização por macronutrientes (**EMN**)
	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**FOF**)
CH_4	Mudança climática global	Mudança Climática Global (**MCG**)
	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**FOF**)
C_2H_4O	Toxicidade humana	Toxicidade Humana (**THU**)
	Ecotoxicidade	EcoToxicidade Aquática (**ETA**)
	Ecotoxicidade	EcoToxicidade Terrestre (**ETT**)
C_2H_4	Toxicidade humana	Toxicidade Humana (**THU**)
	Oxidantes fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos (**FOF**)
Resíduos sólidos		
Resíduo mineral	Não considerado	Não considerado

As intervenções considerada estão divididas em dois grupos. O primeiro grupo abrange as intervenções que provocam danos em mais de uma categoria de impacto. O segundo grupo engloba as intervenções que causam apenas um tipo de impacto ambiental. O consumo de matérias-primas e as emissões aéreas de CO_2, CO e $C_2H_4O_2$ estão associados a uma única categoria de impacto. As emissões aéreas de SO_x, NO_x, CH_4, C_2H_4O e C_2H_4 estão associados a mais de uma categoria de impacto.

4.4.4.3 Caracterização

No passo de caracterização, as intervenções ambientais, relacionadas qualitativamente a uma determinada categoria de impacto, são quantificadas em termos de uma unidade comum para a categoria considerada, permitindo a agregação em um único valor, o indicador da categoria (ISO 14042, 1999).

A caracterização implica na multiplicação da matriz de caracterização, formada pelos fatores de caracterização, pelo vetor de intervenções, obtido na fase de análise do inventário. Esta multiplicação é obtida pela equação:

$$h_i = \sum_j Q_{i,j} \times g_j \qquad (4.3)$$

onde:

h_i é o indicador do Impacto Ambiental da categoria ***i***;

$Q_{i,j}$ é o fator de caracterização da categoria de impacto ***i*** para a substância ***j***;

g_j é a intervenção ambiental da substância ***j***.

Na figura 4.15 é apresentada a matriz de caracterização para o caso base. Os fatores de caracterização utilizados estão descritos no capítulo 2.

	PETRÓLEO	CARVÃO	GÁS NAT.	CO_2	SO_x	NO_x	CH_4	CO	C_2H_4O	C_2H_4	$C_2H_4O_2$
PRA	0,020	0,013	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PTH_a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,096	1,200	0,000	0,000	14074,6	0,617	0,000
PEA_w	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PET_w	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
PAG	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	23,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFA	0,000	0,000	0,000	0,000	1,200	0,500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFB	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,130	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
POF	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048	0,026	0,006	0,027	0,000	1,000	0,173

Figura 4.15 – Matriz de caracterização do caso base

Na tabela 4.6 é apresentada a caracterização das alternativas consideradas.

Tabela 4.6 – Caracterização do impacto ambiental das alternativas consideradas

CATEGORIA DE IMPACTO / INDICADOR	Caso Base	Alternativa A	Alternativa B
Uso de recursos naturais			
RRA (kg antimônio eq.)	1,584E+3	1,396E+3	2,482E+3
Toxicidade			
THU (kg 1,4 diclorobenzeno eq.)	1,081E+5	2,399E+5	2,833E+4
ETA (kg 1,4 diclorobenzeno eq.)	7,495E-1	1,667E+0	7,638E-1
ETT (kg 1,4 diclorobenzeno eq.)	1,917E-2	4,263E-2	3,128E-2
Impactos Globais e Regionais			
MCG (kg CO_2 eq.)	2,003E+5	1,151E+5	3,537E+5
ECA (kg SO_2 eq.)	1,277E+3	8,868E+2	2,841E+3
EMN (kg PO_4 eq.)	1,011E+2	7,173E+1	2,172E+2
FOF (kg C_2H_4 eq.)	2,682E+2	2,270E+3	1,726E+2

4.4.4.4 Normalização

A normalização é um elemento opcional da avaliação do impacto e é definida com o cálculo da magnitude do indicador relativo a uma informação de referência (ISO 14042, 1999). Esta informação de referência pode estar relacionada a uma dada comunidade (por exemplo, o Brasil, a América do Sul ou o mundo), uma pessoa (por exemplo, o cidadão brasileiro, o cidadão europeu), durante um determinado período de tempo (por exemplo, um ano).

A finalidade da normalização dos indicadores utilizados é a obtenção de um melhor entendimento da importância e magnitude relativas de cada uma das alternativas estudadas. É apropriada também para verificar inconsistências, para comunicar informação sobre a importância dos resultados e para preparar os cálculos seguintes de ponderação e interpretação.

A normalização é dada por:

$$\tilde{h}_i = \frac{h_i}{\dot{h}_i} \tag{4.4}$$

onde:

$\tilde{h}_i$ é o indicador normalizado do Impacto Ambiental da categoria ***i***;

$\dot{h}_i$ é o valor de referência para o indicador da categoria de impacto ***i***.

Para a normalização dos indicadores obtidos, foram empregados os valores a nível mundial para o ano de 1995, propostos por Huijbregts et al. (2003) e apresentados na tabela 4.7. Na tabela 4.8 é apresentada a caracterização das alternativas consideradas obtida a partir da equação 4.4.

Tabela 4.7 – Valores para normalização dos indicadores

CATEGORIA DE IMPACTO / INDICADOR	Caso Base
Uso de recursos naturais	
RRA (kg antimônio eq./ano)	1,6E+11
Toxicidade	
THU (kg 1,4 diclorobenzeno eq./ano)	5,7E+13
ETA (kg 1,4 diclorobenzeno eq./ano)	1,8E+12
ETT (kg 1,4 diclorobenzeno/ano)	1,4E+13
Impactos Globais e Regionais	
MCG (kg CO_2 eq./ano)	4,1E+13
ECA (kg SO_2 eq./ano)	3,2E+11
EMN (kg PO_4/ano)	3,9E+11
FOF (kg C_2H_4/ano)	9,6E+10

Tabela 4.8 – Impacto ambiental normalizado das alternativas consideradas

CATEGORIA DE IMPACTO / INDICADOR	Caso Base	Alternativa A	Alternativa B
Uso de recursos naturais			
RRA (ano)	9,899E-09	8,724E-09	1,551E-08
Toxicidade			
THU (ano)	1,896E-09	4,208E-09	4,971E-10
ETA (ano)	4,164E-13	9,259E-13	4,243E-13
ETT (ano)	1,370E-15	3,045E-15	2,234E-15
Impactos Globais e Regionais			
MCG (ano)	4,886E-09	2,807E-09	8,626E-09
ECA (ano)	3,990E-09	2,771E-09	8,879E-09
EMN (ano)	2,592E-10	1,839E-10	5,570E-10
FOF (ano)	2,794E-09	2,364E-08	1,797E-09

Uma outra definição de normalização é utilizada na tomada de decisão com múltiplos objetivos, onde o conjunto de valores obtidos é dividido por um dos valores do conjunto, tomado como referência. Esta definição será vista no capítulo seguinte.

4.4.4.5 Agrupamento

O agrupamento é outro passo opcional na avaliação do impacto e consiste na agregação das categorias de impacto em um ou mais conjuntos. Dois tipos de agrupamento são propostos pela norma (ISO 14042, 1999):

- a classificação dos indicadores em base nominal, por exemplo, por características tais como emissões e recursos, ou em escalas geográficas ou temporais; e,
- a classificação dos indicadores em base ordinal, por exemplo, por uma dada ordem ou hierarquia (a partir de uma alocação nas classes baixa, média e alta).

O agrupamento sugerido pela norma refere-se às categorias de impacto e não aos valores dos indicadores. Outra forma de agrupamento é a classificação baseada na magnitude do indicador. Esta forma será mais apropriadamente

apresentada no capítulo 5, na discussão do processo de tomada de decisão com múltiplos objetivos.

4.4.4.6 Ponderação

A ponderação é outro passo opcional da avaliação do impacto. Na ponderação, o resultado do indicador (normalizado) para cada categoria de impacto recebe um peso de acordo com a sua importância relativa. Estes indicadores são multiplicados pelos respectivos pesos e agregados em um índice ambiental. A ponderação é baseada na atribuição de valores (por exemplo, a partir de valores monetários, padrões ambientais, ou painel de especialistas). A agregação dos indicadores pode ser parcial, combinando categorias similares, ou total, gerando um único índice ambiental.

A ponderação requer que os indicadores sejam inicialmente convertidos a uma mesma unidade, o que pode ser feito através da normalização.

A ponderação é dada por:

$$W = \sum_i w_i \tilde{h}_i \qquad (4.5)$$

onde:

W é o índice de Impacto Ambiental;

w_i é o peso para o indicador da categoria de impacto ***i***.

Embora uma discussão mais aprofundada da ponderação não esteja entre os objetivos deste trabalho, dois aspectos são importantes destacar. O primeiro é com relação aos aspectos matemáticos, apresentados no capítulo 2, envolvidos na agregação de indicadores. O segundo refere-se à subjetividade envolvida na atribuição de valores aos pesos dados aos diferentes indicadores. Esta

subjetividade tem sido longamente discutida (MIETTINEN e HAMALAINEN, 1997; GUINÉE et al.; 2002). Entretanto, independente do juízo utilizado nesta atribuição, o importante é que esta escolha seja aceita pelos envolvidos com o trabalho.

Na tabela 4.9 são apresentados os valores do índice de impacto ambiental para cada uma das alternativas consideradas, obtidos com a equação 4.5 e com a utilização de pesos iguais para todos os indicadores.

Tabela 4.9 – Índice de Impacto ambiental com igual ponderação

	Caso Base	Alternativa A	Alternativa B
Índice de Impacto ambiental	9,899E-09	8,724E-09	1,551E-08

4.4.4.7 Considerações sobre a fase de avaliação do impacto

A fase de avaliação prepara os dados para a fase seguinte de interpretação. Não é uma atividade familiar ao engenheiro de processo e por isso deve ser executada com cautela. A seqüência de passos em que esta fase é desenvolvida facilita este trabalho. Nesta fase, aparecem os primeiros resultados tabelados, para fins de comparação.

4.4.5 INTERPRETAÇÃO

Na fase de interpretação são avaliados os resultados, bem como as decisões e hipóteses feitas durante o desenvolvimento do trabalho, e estabelecidas conclusões gerais. Os elementos principais da interpretação são:

1) a avaliação dos resultados;

2) a análise dos resultados; e,

3) conclusões e recomendações.

Na avaliação dos resultados, é feita a verificação se os mesmos são consistentes e completos. A garantia da qualidade dos dados normalmente é obtida pela verificação, de forma independente, feita por um especialista em ACV.

Embora, no desenvolvimento de um projeto de processo, não seja necessária a execução formal deste passo, ainda é fundamental a existência de um procedimento que possa garantir que os resultados obtidos são completos, corretos e coerentes.

A análise dos resultados propicia a obtenção de um conhecimento aprofundado do sistema. Heijungs e Kleijn (2000) propuseram uma sistemática com cinco formas diferentes de análise dos resultados. Esta sistemática é utilizada a seguir, com o auxílio do software CMLCA.

Finalmente, as conclusões e as recomendações pertinentes, são elaboradas em função do objetivo e do escopo propostos para o estudo. Neste trabalho, as conclusões foram incluídas na conclusão do capítulo.

4.4.5.1 Análise de contribuição

A primeira forma de análise, análise de contribuição, também é denominada de análise de dominância ou análise de pontos-chave. Este método tem a finalidade de decompor dos resultados agregados da análise do inventário, caracterização, normalização ou ponderação, em um determinado número de elementos constituintes. Por exemplo, poderia ser analisada a contribuição do processo de produção de eletricidade na emissão de CO_2 do ciclo de vida da solução de arrefecimento.

O conhecimento da contribuição de um processo químico em relação a uma determinada forma de resíduo ou categoria de impacto, propicia ao engenheiro de processo a oportunidade de melhorias no projeto.

Igualmente, o conhecimento de quais elementos com a maior contribuição para uma determinada emissão, ou categoria de impacto, orienta a busca de informações mais precisas e completas. Por outro lado, esta análise possibilita o correto uso de valores aproximados, para os elementos com menor contribuição.

A análise de contribuição pode ser realizada em diferentes níveis de execução do trabalho, durante a análise do inventário ou a durante a avaliação do impacto, ao nível da caracterização, normalização ou ponderação. Quanto maior o

nível de agregação dos dados, maiores são as possibilidades de decomposição em elementos de contribuição. Ao nível de análise de inventário, a investigação possível é a contribuição dos processos químicos em relação ao ciclo de vida. Ao nível da caracterização ou da normalização, é possível analisar a contribuição dos processos ou dos fluxos elementares (correntes de resíduos) em uma determinada categoria de impacto. Ou, combinando estas duas direções, é possível, por exemplo, analisar as distribuições de contribuições para o indicador de toxicidade humana, dos processos químicos e dos outros estágios, ou das substâncias químicas etileno e óxido de etileno. Ao nível da ponderação, é possível analisar a distribuição das contribuições dos estágios do ciclo de vida, dos fluxos elementares ou das categorias de impacto no índice ambiental ponderado. É possível combinar duas (ou até três) destas direções, por exemplo, para determinar a contribuição do processo de produção do óxido de etileno, pela emissão de etileno, através do indicador de toxicidade humana, no índice ambiental.

A melhor forma de representação desta análise, além da forma tabular em ordem descendente, é o gráfico de torta. Apenas, quando algum fluxo elementar apresentar fator de caracterização negativo, o gráfico de torta não fornece uma representação correta. Neste caso, é mais conveniente o uso do gráfico da barras superpostas, com as contribuições negativas apresentadas para baixo.

Esta análise está apresentada na figura 4.16.

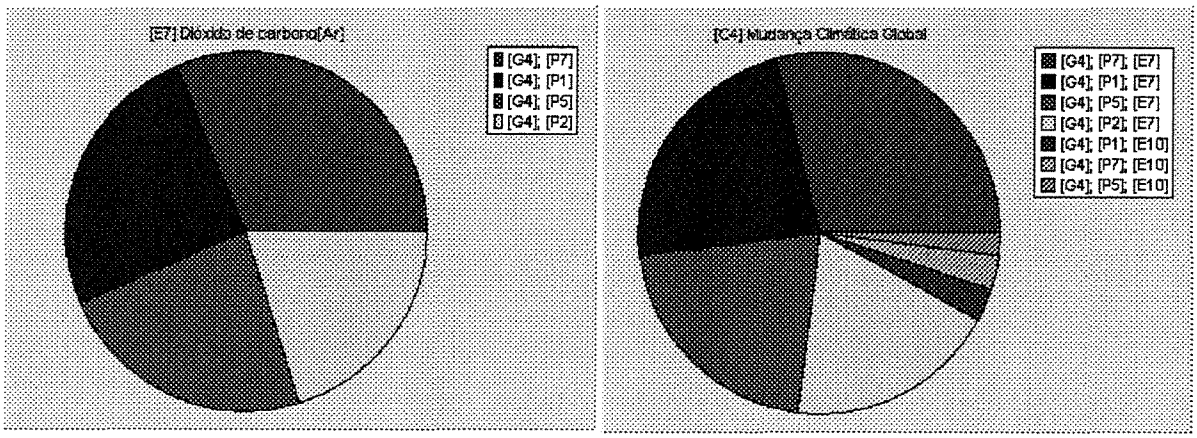


Figura 4.16 – Análise de contribuição no nível de inventário e de caracterização

A legenda fornecida pelo software CMLCA requer um esforço para um completo entendimento do gráfico. Neste gráfico, G4 refere-se á solução de arrefecimento, enquanto os estágios do ciclo de vida são representados pela letra P e as substâncias químicas pela letra E. Como exemplo, no primeiro gráfico, pode ser vista a análise, no nível do inventário do caso base, da emissão de CO_2 em cada um dos estágios considerados. As contribuições em ordem decrescente são:

a) geração de vapor (P7): 32%;

b) produção do etileno (P1): 25%;

c) geração de eletricidade (P5): 23%; e,

d) produção do óxido de etileno (P2): 20%.

No nível de caracterização (ou de normalização), pode ser feita a análise da contribuição das emissões de CO_2 (E7) e CH_4 (E10), no indicador de Mudança Climática Global (MCG). No segundo gráfico da figura 4.16, é possível verificar que a contribuição CO_2 (total de 92%) é bem maior que a do CH_4 (8% do total).

No nível de ponderação, é possível analisar a contribuição de cada processo ou de cada fluxo ambiental (substância) na formação de um índice único (com pesos iguais), conforme mostrado na figura 4.17. Neste gráfico, os diferentes indicadores são representados pela letra C.

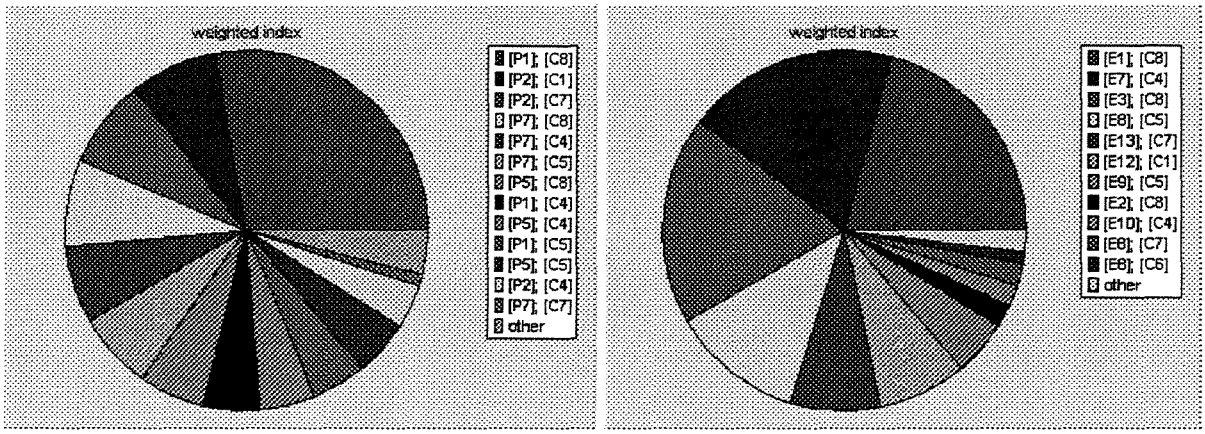


Figura 4.17 – Análise de contribuição no nível de ponderação

No primeiro gráfico, a maior contribuição foi do processo de produção do etileno, através do indicador de Redução dos Recursos Abióticos (28%). No segundo gráfico, a maior contribuição foi do consumo de petróleo, através do indicador de Redução de Recursos Abióticos (21%).

4.4.5.2 Análise de perturbação

A segunda forma de análise é a análise de perturbação, mais conhecida em engenharia química como análise de sensibilidade paramétrica. A idéia básica desta análise é que pequenas perturbações nos parâmetros de entrada propagam-se como desvios maiores ou menores no resultado. Desta maneira, o conhecimento de quais parâmetros provocam os maiores desvios propicia focar a atenção nos parâmetros que devem definidos com maior precisão, dando menor prioridade àqueles que, mesmo tendo valores com maior incerteza, não implicam em maiores desvios. Igualmente, o conhecimento dos elementos mais sensíveis propicia oportunidade para importantes melhorias no processo.

A extensão em que a perturbação de um parâmetro propaga-se até o resultado pode ser interpretada como um multiplicador. Se um aumento de ***1%*** em um parâmetro produz um aumento de ***2%*** no resultado o multiplicador correspondente é ***2***. Se o resultado decresce ***2%*** o multiplicador é ***-2***. Este tipo de análise é especialmente aplicável à pequenas modificações nos valores dos parâmetros. A maioria dos multiplicadores estão entre ***-1*** e ***1***, com a maior concentração em torno de ***0***. Como regra prática (HEIJUNGS e KLEIJN, 2000), é significativo o parâmetro que tiver o multiplicador com valor absoluto maior que ***0,8*** e, especialmente significativo, com valor maior que ***1***.

Para a execução da análise de perturbação não é necessário que a incerteza dos parâmetros seja definida. A análise é feita baseada na sensibilidade inerente do resultado em relação a cada parâmetro, desconsiderando a real incerteza na definição dos parâmetros.

A análise de perturbação também pode ser realizada nos mesmos diferentes níveis que a análise de contribuição. À medida que o nível de

agregação aumenta, aumenta o número de dados de entrada considerados, e mais parâmetros podem ser analisados (perturbados). É interessante notar que os processos com reciclo normalmente geram multiplicadores maiores que ***1*** ou menores que ***-1***.

O resultado da análise de perturbação geralmente é apresentado na forma tabular, com valores absolutos apresentados em ordem descendente.

A principal restrição ao desenvolvimento desta análise, o tempo computacional para a sua execução (HEIJUNGS e KLEIJN, 2000), não se mostrou um argumento muito convincente.

Na tabela 4.10, está apresentada a análise, no nível do inventário, da perturbação no total de CO_2, devido aos diferentes fluxos econômicos e ambientais, nos processos considerados, para multiplicadores maiores do que 0,2.

Tabela 4.10 – Análise de perturbação no total de CO_2

Processos	Fluxo Econômico/Ambiental	Multiplicador
Produção do etileno glicol	etileno glicol	-1
Produção da solução de arrefecimento	etileno glicol	1
Produção da solução de arrefecimento	solução de arrefecimento	-1
Produção do óxido de etileno	óxido de etileno	-0,622
Produção do etileno glicol	óxido de etileno	0,622
Produção do etileno glicol	vapor	0,373
Geração de vapor	vapor	-0,373
Geração de vapor	dióxido de carbono	0,314
Produção de etileno	etileno	-0,285
Produção do óxido de etileno	etileno	0,285
Produção de etileno	dióxido de carbono	0,252
Geração de eletricidade	eletricidade	-0,232[
Geração de eletricidade	dióxido de carbono	0,232
Produção do óxido de etileno	dióxido de carbono	0,203

Na tabela 4.11, está apresentada a análise, no nível de caracterização, da perturbação no indicador de Mudança Climática Global, devido aos diferentes fluxos econômicos e ambientais, nos estágios (processos) considerados, para multiplicadores maiores do que 0,2.

Tabela 4.11 – Análise de perturbação do indicador de Mudança Climática Global

Processos	Fluxo Econômico/Ambiental	Multiplicador
Produção do etileno glicol	etileno glicol	-1
Produção da solução de arrefecimento	etileno glicol	1
Produção da solução de arrefecimento	solução de arrefecimento	-1
Mudança Climática Global	dióxido de carbono	0,920
Produção do óxido de etileno	óxido de etileno	-0,615
Produção do etileno glicol	óxido de etileno	0,615
Produção do etileno glicol	vapor	0,380
Geração de vapor	vapor	-0,380
Produção de etileno	etileno	-0,291
Produção do óxido de etileno	etileno	0,291
Geração de vapor	dióxido de carbono	0,289
Geração de eletricidade	eletricidade	-0,237
Produção de etileno	dióxido de carbono	0,231
Geração de eletricidade	dióxido de carbono	0,213

E, na tabela 4.12, está apresentada a análise, no nível de ponderação, da perturbação no impacto ambiental, devido aos diferentes fluxos, através dos estágios (processos) considerados, para multiplicadores maiores do que 0,2.

Tabela 4.12 – Análise de perturbação do Índice de Impacto Ambiental

Processos	Fluxo Econômico/Ambiental	Multiplicador
Produção do etileno glicol	etileno glicol	-1
Produção da solução de arrefecimento	etileno glicol	1
Produção da solução de arrefecimento	solução de arrefecimento	-1
Produção do óxido de etileno	óxido de etileno	-0,713
Produção do etileno glicol	óxido de etileno	0,713
Redução dos Recursos Abióticos	total	-0,417
Redução dos Recursos Abióticos	peso	0,417
Produção de etileno	etileno	-0,414
Produção do óxido de etileno	etileno	0,414
Produção do etileno glicol	vapor	0,276
Geração de vapor	vapor	-0,276
Redução dos Recursos Abióticos	petróleo	0,210
Mudança Climática Global	total	-0,206
Mudança Climática Global	Peso	0,206

4.4.5.3 Análise de incerteza

Rigorosamente falando, nenhum parâmetro tem valor conhecido com um nível de certeza absoluto. A análise de incerteza estuda, de forma sistemática, a transformação da incerteza dos parâmetros de entrada em incerteza no resultado.

Normalmente, este tipo de análise é feito a partir da simulação com a técnica de Monte Carlo (MORGAN e HENRION, 1990) ou alguma outra técnica similar. Para tanto, os parâmetros de entrada devem ser especificados como uma função de densidade de probabilidade, por exemplo, como uma distribuição normal, com os valores da média e do desvio-padrão definidos.

Esta análise consiste em repetir a simulação, por um número significativo de vezes, utilizando, para a definição dos valores para os parâmetros considerados, as curvas de distribuição correspondentes. O resultado será obtido a partir de uma curva de distribuição, possivelmente também normal, descrita por valores de média e desvios-padrão.

Existem muitas formas de distribuição, entretanto poucas tem sido utilizadas para caracterizar a incerteza neste tipo de análise. As distribuições normal, uniforme, e triangular são as mais comuns. Algumas vezes, valores discretos são utilizados com a respectiva probabilidade associada.

Embora seja possível fornecer qualquer dado de entrada com a sua correspondente incerteza, na prática, por questões de tempo computacional, apenas os parâmetros com significativa importância têm a sua incerteza analisada.

O resultado da simulação pode ser descrito através dos parâmetros da curva de distribuição gerada. Entretanto, a representação gráfica, na forma de histograma, é a preferida.

Nas figuras 4.18 e 4.19 são mostradas as análises de incerteza, nos níveis de inventário e de caracterização, respectivamente, para uma variação de 10% no desvio padrão dos fluxos (econômicos e ambientais) dos dois processos "industriais" (produção do óxido de etileno e produção do etileno glicol).

Environmental flow	Baseline	Mean	Sd	Variation (%)	Unit
[E1] Petróleo[Solo]	-3.97E4	-4.06E4	6.93E3	17	kg
[E2] Carvão[Solo]	-5.11E3	-5.2E3	723	14	kg
[E3] Gás natural[Solo]	-3.83E4	-3.91E4	6.44E3	16	kg
[E4] Ar[Ar]	-2.63E5	-2.67E5	5.32E4	20	kg
[E5] Água doce[Água]	-7.4E5	-7.51E5	9.45E4	13	kg
[E6] Água mar[Água]	-8.81E4	-8.96E4	1.24E4	14	kg
[E7] Dióxido de carbono[Ar]	1.84E5	1.88E5	2.78E4	15	kg
[E8] Dióxido de enxofre[Ar]	740	753	107	14	kg
[E9] Dióxido de nitrogênio[Ar]	778	792	114	14	kg
[E10] Metano[Ar]	700	712	103	14	kg
[E11] Monóxido de carbono[Ar]	68.6	69.9	10.8	16	kg
[E12] Óxido de etileno[Ar]	7.6	7.79	1.58	20	kg
[E13] Etileno[Ar]	187	190	37.8	20	kg
[E14] Etileno glicol[Ar]	48.5	48.9	7.43	15	kg
[E15] Resíduo mineral[Solo]	2.59E3	2.64E3	366	14	kg
[E16] propileno[Ar]	0	0	0	undefined	kg
[E17] Óxido de propileno[Ar]	0	0	0	undefined	kg
[E18] Propileno glicol[Ar]	0	0	0	undefined	kg

Figura 4.18 – Análise de incerteza no nível de inventário

Category	Baseline	Mean	Sd	Variation (%)	Unit
[C1] Toxicidade HUmana	1.08E5	1.1E5	2.23E4	20	-
[C2] Ecotoxicidade Aquática	0.75	0.763	0.156	20	-
[C3] Ecotoxicidade Terrestre	0.0192	0.0195	0.00399	20	-
[C4] Mudança Climática Global	2E5	2.03E5	2.94E4	14	-
[C5] Emissão de Compostos Acidificantes	1.28E3	1.29E3	180	14	-
[C6] Eutrofização por MacroNutrientes	96.2	97.4	13.5	14	-
[C7] Formação de Oxidantes Fotoquímicos	268	272	47.2	17	-
[C8] Redução dos Recurso Abióticos	1.58E3	1.6E3	266	17	-

Figura 4.19 – Análise de incerteza no nível de caracterização

Na figura 4.20 é mostrada a análise gráfica da incerteza, no nível de caracterização, para mesma variação anterior, para as categorias de Toxicidade Humana e Mudança Climática Global.

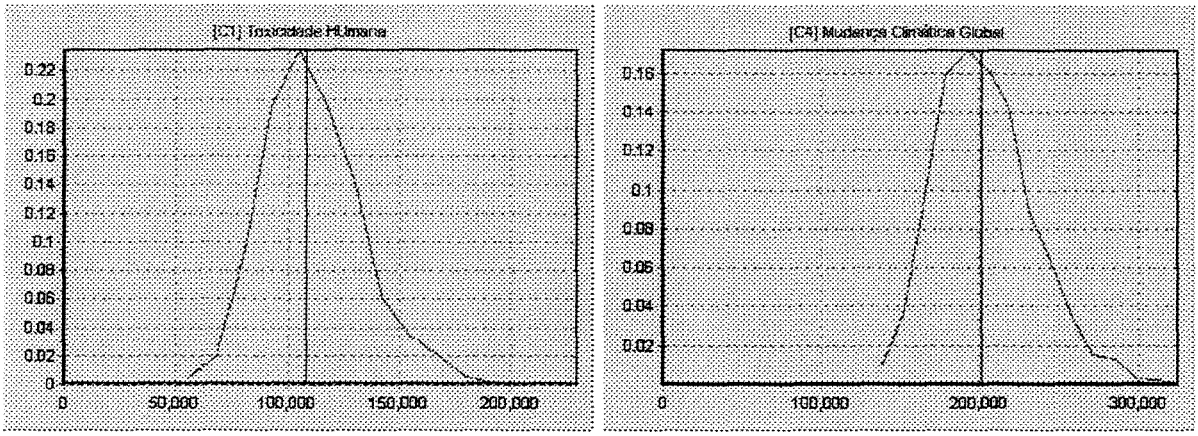


Figura 4.20 – Gráfico de incerteza no nível de caracterização

O requisito fundamental no desenvolvimento desta análise é a disponibilidade da informação quantitativa sobre a incerteza dos parâmetros desejados. A falta desta informação é o principal obstáculo a sua disseminação.

4.4.5.4 Análise comparativa

A finalidade da análise comparativa é sistematizar a apresentação simultânea dos resultados para as diferentes alternativas consideradas.

Também a análise comparativa pode ser apresentada nos mesmos níveis das análises de contribuição e de perturbação, em valores absolutos ou a partir da criação de alguma escala relativa.

A apresentação desta análise pode ser feita na forma tabular, onde cada alternativa é apresentada em uma coluna. A representação gráfica mais comum é de gráfico de barras, onde cada barra indica o valor de uma alternativa.

Na tabela 4.4, anteriormente apresentada, é mostrada a análise comparativa ao nível de inventário. Igualmente, as tabelas anteriores, 4.6, 4.8 e

4.9, apresentam a análise comparativa no nível de caracterização, normalização e ponderação. Na tabela 4.13 é apresentada uma análise comparativa para cada indicador, com as alternativas avaliadas de acordo com a magnitude do indicador.

Tabela 4.13 – Análise comparativa classificatória no nível de caracterização

CATEGORIA DE IMPACTO / INDICADOR	Caso Base	Alternativa A	Alternativa B
Uso de recursos naturais			
RRA (ano)	2	1	3
Toxicidade			
THU (ano)	2	3	1
ETA (ano)	1	3	2
ETT (ano)	1	3	2
Impactos Globais e Regionais			
MCG (ano)	2	1	3
ECA (ano)	2	1	3
EMN (ano)	2	1	3
FOF (ano)	3	2	1

Na figura 4.21 é apresentada uma análise comparativa no nível de inventário, para a emissão de CO_2, e de ponderação, respectivamente. Neste gráfico, A1 é o caso base, A2 é a alternativa A e A3 é a alternativa B.

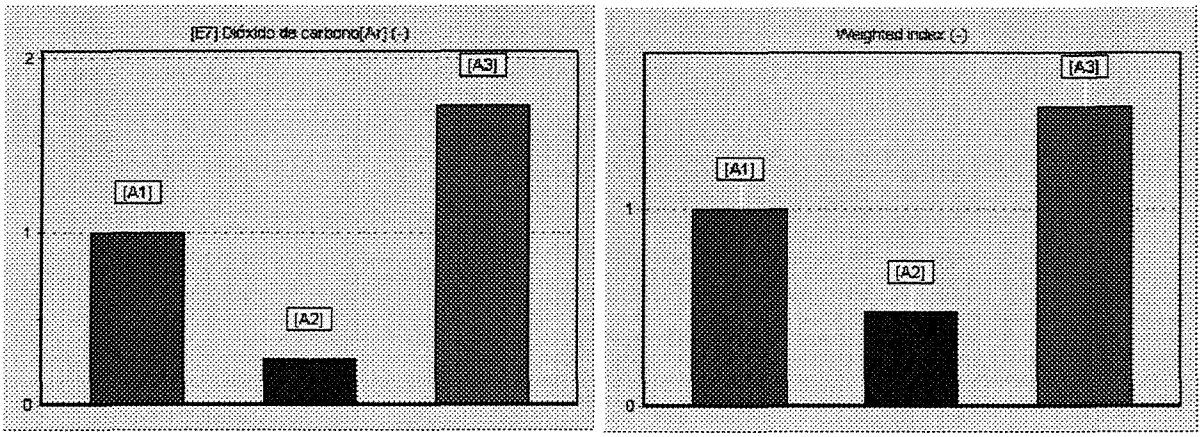


Figura 4.21 – Análise comparativa no nível de inventário e de ponderação

Na figura 4.22 é apresentada a análise comparativa no nível de caracterização, para as categorias de impacto, Mudança Climática Global e Toxicidade Humana, respectivamente.

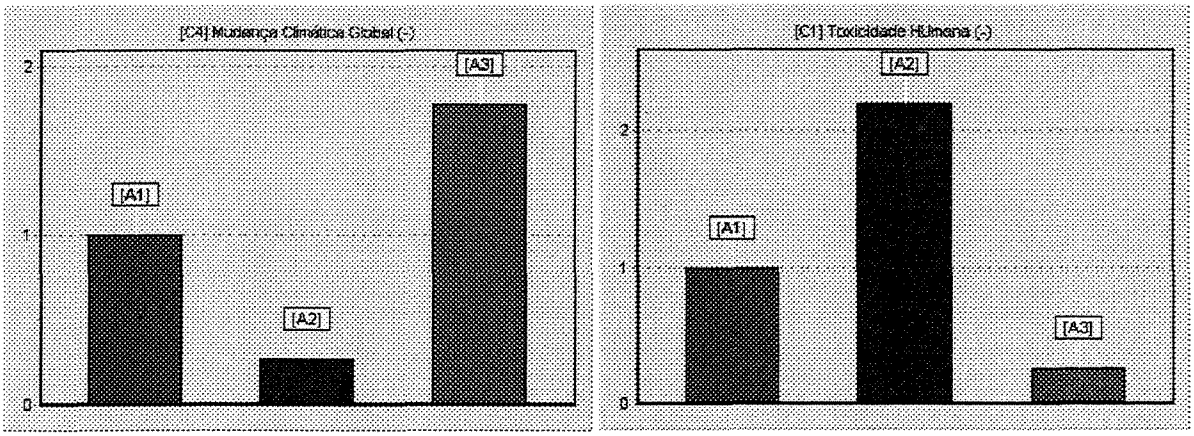


Figura 4.22 – Análise comparativa no nível de caracterização

4.4.5.5 Análise de discernibilidade

A análise de discernibilidade também está relacionada com a comparação de alternativas. Mas, ao contrário da análise comparativa, não está associada à comparações pontuais ou em faixas de validade. Este tipo de análise propicia o estabelecimento de um julgamento estatístico, de forma a atestar que uma alternativa é significantemente melhor que outra. A análise de discernibilidade é uma combinação das análises comparativa e de incerteza. A técnica de Monte Carlo é utilizada para calcular os resultados de todas as alternativas simultaneamente. O cálculo é repetido um número razoável de vezes, e a alternativa A só considerada melhor que a alternativa B, se a alternativa A é um número significante de vezes (por exemplo, em ***95%*** dos cálculos) melhor que a alternativa B. Embora o cálculo seja feito de forma completa em cada rodada, a única informação considerada em todas as rodadas é número de vezes que cada alternativa é melhor. Se este número é menor que o nível de significância considerado, as alternativas não podem ser consideradas completamente discerníveis. Quanto mais próximos forem os números de vezes que cada alternativa é melhor, menor será a possibilidade de discernir entre as alternativas.

A análise de discernibilidade pode ser feita para fluxos elementares (substâncias), categorias de impacto e para o índice ambiental agregado.

A melhor forma de apresentar o resultado da análise de discernibilidade é uma tabela de dupla entrada, onde cada alternativa é comparada (em % dos casos em que é melhor) com as outras alternativas consideradas. Na figura 4.23 é mostrada a análise de discernibilidade no nível de caracterização, para as categorias Toxicidade Humana, Ecotoxicidade Terrestre, Mudança Climática Global, Formação de Oxidantes Fotoquímicos e Consumo de Recursos Naturais, respectivamente.

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	0.0034 **	1
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0.9966	-	1
[A3] solução de arrefecimento PG	0 ***	0 ***	-

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	0.0018 **	0.038 *
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0.9982	-	0.8562
[A3] solução de arrefecimento PG	0.962	0.1438	-

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	1	0.0064 **
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0 ***	-	0 ***
[A3] solução de arrefecimento PG	0.9936	1	-

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	0.5414	0.9716
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0.4586	-	0.9536
[A3] solução de arrefecimento PG	0.0284 *	0.0464 *	-

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	1	0.0304 *
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0 ***	-	0 ***
[A3] solução de arrefecimento PG	0.9696	1	-

Figura 4.23 – Análise de discernibilidade no nível de caracterização

Considerando um nível de significância de 95%, em relação à categoria de Toxicidade Humana, é identificável a alternativa ***A*** como significativamente superiora ao caso base e à alternativa ***B***. Por sua vez, o caso base é também significativamente superior à alternativa ***B***.

Em relação à categoria de EcoToxicidade Terrestre, são perfeitamente identificáveis as alternativas ***A*** e ***B*** como superioras ao caso base. Porém, dentro do nível de significância especificado, não é possível fazer uma seleção significativa entre estas alternativas.

Em relação à categoria Mudança Climática Global, é clara a superioridade da alternativa ***B*** em relação ao caso base e à alternativa ***A***. Por sua vez, o caso base é também significativamente superior à alternativa ***A***.

Em relação à categoria Formação de Oxidantes Fotoquímicos, são identificáveis como significativamente superiores o caso base e a alternativa ***A.*** Entretanto, o caso base e alternativa ***A*** são praticamente não discerníveis.

Finalmente, em relação à categoria Consumo de Recursos Naturais, também é clara a superioridade da alternativa ***B*** em relação ao caso base e à alternativa ***A***. E o caso base é também significativamente superior à alternativa ***A***.

Na figura 4.24 é mostrada a análise de discernibilidade no nível de ponderação (com utilização de igual pesos para todas as categorias). Nesta figura, com um nível de 95% de significância, é possível verificar que a alternativa B é significativamente melhor que o caso base e que a alternativa A. Por sua vez, o caso base é significativamente melhor que a alternativa B.

Alternative (Row>column)	[A1] Solução de arrefecimento EG 02	[A2] solução de arrefecimento EG ar	[A3] solução de arrefecimento PG
[A1] Solução de arrefecimento EG 02	-	0.9992	0.0298 *
[A2] solução de arrefecimento EG ar	0.0008 ***	-	0 ***
[A3] solução de arrefecimento PG	0.9702	1	-

Figura 4.24 – Análise de discernibilidade no nível de ponderação

4.4.5.6 Considerações sobre a fase de interpretação

Foram apresentados e aplicados cinco tipos diferentes de análise de resultados. No contexto da análise de processos químicos, o principal propósito da aplicação da ACV para seleção de tecnologias ou avaliação de fluxogramas, é classificar as alternativas consideradas. Desta forma, as análises comparativa e de discernibilidade são extremamente esclarecedoras. As análises de contribuição, perturbação e de incerteza são mais aplicáveis a estudos em que existe uma única alternativa pré-selecionada.

Infelizmente, poucos programas de ACV incluem a possibilidade de análises de perturbação, incerteza e discernibilidade.

Por outro lado, existem poucas informações sobre a incerteza contida nos dados disponíveis. Isto induz à realização de simulações estocásticas improvisadas com dados parciais de incerteza (por exemplo, para fatores de caracterização), ou com estimativas de incerteza subjetivas (por exemplo, usando desvio padrão de 10%, quando não houver outra informação). Como ambas são soluções paliativas, é importante que os fornecedores de software incluam estas facilidades de cálculo e que as entidades compiladoras de dados, acrescentem informações sobre a incerteza inerente a estes dados.

Uma necessidade de pesquisa detectada (HEIJUNGS e KLEIJN, 2000) refere-se a um tratamento estatístico mais elaborado usando, por exemplo, técnicas multivariadas (HANSSEN e ASBJORNSEN, 1996).

4.5 CONCLUSÃO

O objetivo deste capítulo foi a consideração de critérios ambientais no projeto de processos. Como mostrado, o projeto de um processo químico é desenvolvido em duas etapas iterativas, a síntese e a análise de alternativas. A análise de processos consiste na avaliação das diferentes alternativas disponíveis,

de acordo com critérios pré-estabelecidos. Tradicionalmente, os critérios utilizados foram sempre de cunho econômico.

O foco deste capítulo foi direcionado para a etapa de análise. Para isto, foi feita inicialmente feita uma revisão das ferramentas analíticas disponíveis e das aplicações ora propostas. A partir da constatação da unanimidade em torno da Análise do Ciclo de Vida, como ferramenta mais apropriada, foi avaliada, de forma sistematizada, a aplicabilidade desta ferramenta na análise de processos, principalmente no projeto preliminar de um processo químico.

A avaliação realizada mostrou que, apesar de um desconhecimento grande sobre este método, é possível, empregando a álgebra matricial, com planilhas Excel e, complementarmente, com software específico, obter resultados rápidos e confiáveis.

A ACV propicia ao engenheiro uma ampliação de horizonte, expandindo sua visão para além dos "portões" da planta. Com isto, análises mais completas, porém mais complexas e multidisciplinares, são possíveis.

As diferentes formas de análises, desenvolvidas durante a fase de interpretação da ACV, fornecem importante subsídio na tomada de decisões ao longo do desenvolvimento do projeto de uma nova unidade industrial. Esta tomada de decisão normalmente deve levar em conta diferentes critérios, conforme exposto no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, D. T.; ROSSELOT, K. S. *Pollution prevention for chemical processes*. New York : John Wiley. 1997.

ALLEN, D. T.; SHONNARD, D. R. *Green Engineering - Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2002.

ALMASY, G. A.; JEDLOVSZKY, P.; PALLAI, I. M. Optimum Design of Ammonia Synthesis Reactor, *Brit. Chem. Eng.*, v. 12, n. 8, p. 1219-1222, 1967.

ARESTA, M.; GALATOLA, M. Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case: part 1, *Journal of Cleaner Production*, v. 7, p. 181-193, 1999.

AYRES, R. U. Life cycle analysis: A critique, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 14, p. 199-223, 1995.

AZAPAGIC, A. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation, *Chemical Engineering Journal*, v. 73, p. 1-21, 1999.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. The application of life cycle assessment to process optimisation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 1509-1526, 1999.

BAASEL, W. D. *Preliminary Chemical Engineering Plant Design*. New York : Van Nostrand Reinhold. 1990.

BATRES, R.; AOYAMA, A.; NAKA, Y. A life-cycle approach for model reuse and exchange, *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, p. 487-498, 2002.

BAUER, P. B.; RODRIGUES, C. P.; SANTOS, M. K.; NEETZOW, R. Avaliação preliminar de softwares para análise do impacto ambiental de processos produtivos. 2002. In: *Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, III, Porto Alegre. *Anais*... Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2002, CD-ROM.

BAUER, P. E. *Estudo Técnico-Econômico do Uso Industrial do Gás de Carvão*. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1978.

BENJAMIN, ADRIANA KARAVER. *Desenvolvimento de modelo para avaliação de softwares de apoio à análise de ciclo de vida*, 2001. Dissertação (Mestre em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

BOSEN, S. F.; BOWLES W. A.; FORD, E. A.; PERLSON, B. D. *Antifreezes*. In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. vol. A3, p. 23-31, New York : VCH Publishers. 1987.

BOUMAN, M.; HEIJUNGS, R.; VAN DER VOET, E.; VAN DER BERGH, J. M.; HUPPES, G. Material flows and economic models: an analytical comparison of SFA, LCA and partial equilibrium models, *Ecological Economics*, v. 32, p. 195-216, 2000.

BURGUESS; A. A.; BRENNAN, D. J. Application of life cycle assessment to chemical process, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 2587-2604, 2001.

CALUWE, N. *Ecotools manual – A comprehensive review of Design for Environment tools*. DFE/TR33. Design for the Environment Research Group, Manchester Metropolitan University 1997.

CANO-RUIZ, J. A.; McRAE, G. J. Environmentally conscious chemical process design, *Ann. Rev. Energy Environ.*, v. 23, p. 499-523, 1998.

CASTILLO, E. F.; MORA, M. Mathematical Modeling for Environmental Evaluation of Industrial Sectors in Colombia, *Waste Management*, v. 20, p. 617-623, 2000.

CASTILLO, E. F.; MORA, M.; ACEVEDO, L. Mathematical Modeling for Environmental Evaluation of Industrial Sectors in Colombia, IN: *PRESS'99 - 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, p. 197-204, 1999.

CAVE, S. R.; EDWARDS, D. W. Chemical Process Route Selection Based on Assessment of Inherent Environmental Hazard, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, Suppl., p. S965-S971, 1997.

CMLCA, *Chain Management by Life Cycle Assessment*, version 4.0. Centre of Environmental Science. Leiden University. The Netherlands. Disponível em: <http://www.leidenuniv.nl/interfac/cml/ssp/software/cmlca>. Acesso em: 8 mar. 2003.

CURRAN, M. A. *Environmental Life-Cycle Assessment* New York : McGraw-Hill. 1996.

DEMAGLIE, B. Oxygen best for EO, *Hydrocarbon Processing*, p. 78-80, Mar 1976.

DOUGLAS, J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York : McGraw-Hill. 1988.

EDWARDS, D. W.; LAWRENCE, D. Assessing the Inherent safety of Chemical Process Routes: Is There a Relation Between Plant Costs and Inherent Safety?, *Trans. IChemE*, v. 71B, p. 252-258, 1993.

ELLIOT, A. D.; SOWERBY, B.; CRITTENDEN, B. D. Quantitative Environmental Impact Analysis for Clean Design, *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., p. S1377-S1382, 1996.

ENTEC. *Life Cycle of Polyvinyl Chloride and Alternatives.* Final Report. Entec UK Ltd.. 2000.

FAY, R. H. *Antifreezes and deicing fluids*. In: KIRK-OTHMER (Ed.). Encyclopedia of Chemical Technology. 3. ed. vol. 3, p. 79-95, New York : John Wiley. 1983.

FISCHER, W. R.; DOHERTY, M. F.; DOUGLAS, J. M. The interface between design and control. 1. Process controllability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, n. 4, p. 597-605, 1988.

FRANKLIN ASSOCIATES LTD. *Life Cycle Assessment of Ethylene Glycol and Propylene Glycol Based Antifreeze.* Final Report and Peer Review. Prairie Village, KS. 1994.

FURUHOLT, E. Life cycle assessment of gasoline and diesel. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 14, p. 251-263, 1995.

GANS, M.; OZERO, B. J. For EO: Air or oxygen?, *Hydrocarbon Processing*, p. 73-77, Mar 1976.

GEYER, G. R., KLINE, P. E. Energy conservation schemes for distillation processes, *Chemical Engineering Progress*, v. 72, n. 5, p. 49-51, 1976.

GOEL, H. D.; GRIEVINK, J.; HERDER, P. M.; WEIJNEN, M. P. C. Integrating reliability optimization into chemical process synthesis. *Reliability Engineering and System Safety*, v. 78, p. 247-258, 2002.

GROSSMANN, I. E.; HALEMANE, K. P.; SWANEY, R. E. Optimization strategies for flexible chemical processes, *Computers & Chemical Engineering*, v. 7, n. 4, p. 439-462, 1983.

GUINÉE, J. B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; KLEIJN. R.; DE KONING, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO DE HAES, H. A.; DE BRUIJN, H.; VAN DUIN, R.; HUIJBREGTS, M. A. J. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002.

GWAK, J. M.; KIM, M.; HUR, T. Analysis of internally recurring unit processes in life cycle assessment, *Journal of Cleaner Production*, v. 11, p. 787-795, 2003.

HANSSEN, O. J.; ASBJORNSEN, O. A. Statistical properties of emission data in life cycle assessment, *Journal of Cleaner Production*, v. 4, n. 3-4, p. 149-157, 1996.

HARPER, P. M. *Environmental Impact Assessment: An Overview of Methods Types and Key Factors*. In: SIKDAR, S. K.; DIWEKAR, U. (Ed.). Tools and Methods for Pollution Prevention. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 1998. p. 181-187.

HEIJUNGS, R.; KLEIJN, R. *Numerical approaches towards life cycle interpretation: five examples*, WP-SSP Working Paper 2000.001, Centre of Environmental Science (CML), Leiden University, The Netherlands, 2000.

HEIJUNGS, R.; SUH, S. *The Computational Structure of Life Cycle Assessment.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 2002.

HEINZLE, E.; WEIRICH, D.; BROGLI, F.; HOFFMANN, V. H.; KOLLER, G. VERDUYN, M. A.; HUNGERBUHLER, K. Ecological and Economic Objective Functions for Screening in the Integrated Development of Fine Chemical Processes. 1. Flexible and Expandable Framework Using Indices, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, n. 8, p. 3395-3407, 1998.

HENDERSHOT, D. C. Measuring Inherent Safety, Health and Environmental Early in the Process Development, *Process Safety Progress*, v. 16, n.2, p. 78-79, 1997.

HENDRICKSON, C.; HORVATH, A.; JOSHI, S.; LAVE, L. Economic Input-Output Models for Environmental Life Cycle Assessment, *Environmental Science and Technology*, p. 184A-191A, April 1 1998.

HERTWICH, Edgar Günther. *Toxic Equivalence: Addressing Human Health Effects in Life Cycle Impact Assessment.* Berkeley, 1999. Dissertação (Doctor of Philosophy in Energy and Resources), Graduate Division, University of California.

HERTWICH, E. G.; PEASE, W. S.; McKONE, T. E. Evaluating Toxic Impact Methods: What Works Best?, *Environmental Science and Technology / News*, p. 138A-144A, March 1 1998.

HILALY, A. K.; SIKDAR, S. K. Pollution Balance: A New Methodology for Minimizing Waste Production in Manufacturing Process, *Journal of Air Waste Management Association*, v. 44, p.1303-1308, 1994.

HILALY, A. K.; SIKDAR, S. K. Pollution Balance Method and the Demonstration of its Application to Minimizing Waste in a Biochemical Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n.6, p.2051-2059, 1995.

HILALY, A. K.; SIKDAR, S. K. Process Simulation Tools for Pollution Prevention, *Chemical Engineering*, v. 103, n.2, p.98-105, 1996.

HUIJBREGTS, M. A. J.; BREEDVELD, L.; HUPPES, G.; DE KONING, A.; VOAN OERS, L.; SUH, S. Normalisation figures for environmental life-cycle assessment The Netherlands (1997/1998), Western Europe (1995) and the world (1990 and 1995), *Journal of Cleaner Production*, v. 11, p. 737-748, 2003.

HVISDOS, L. J. Optimizing Oxygen Recovery in Low Temperature Distillation, *Chemical Engineering Progress*, v. 60, n. 11, p. 57-64, 1964.

ISHII, N.; FUCHINO, T.; MURAKI, M. Life Cycle Oriented Process Synthesis at Conceptual Planning Phase, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, Suppl., p. S953-S958, 1997.

ISO International Standard 14041, *Environmental Management – Life Cycle Assessment – Goal and scope definition and inventory analysis*, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1998.

ISO International Standard 14042, *Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life Cycle Impact Assessment*, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1999.

ISO International Standard 14043, *Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life Cycle Interpretation*, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 1999.

JIMENEZ-GONZALEZ, C.; OVERCASH, M. Life Cycle Inventory of Refinery Products: Review and Comparison of Commercially Available Databases, *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 4789-4796, March 1 , 2000.

JÖNBRINK, A. K.; WOLF-WATS, C.; ERIXON, M.; OLSSON, P.; WALLEN, E. *LCA Software Survey*. IVL Report n. B 1390. 2000.

KAHLICH, D.; WIECHERN, U.; LINDNER, J. *Propylene Oxide*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. vol. A22, p. 239-259, New York : VCH Publishers. 1987.

KIGUCHI, I.; KUMAZAWA, T.; NAKAI, T. O_2 for EO: Air and Oxygen Equal, *Hydrocarbon Processing*, p. 69-72, Mar 1976.

KIPERSTOK, A.;, SHARRATT, P. N. Optimization of pollution control operations in industrial sites considering decay capabilities of the receptors, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, Suppl., p. S977-S982, 1997.

KIRK, R.; DEMPSEY, T. J. *Propylene oxide*. In: KIRK-OTHMER (Ed.). Encyclopedia of Chemical Technology. 4. ed. vol. 19, p. 249-274, New York : John Wiley. 1995.

KOBLE, R. A.; GOARD, H. W. Optimizing a Filter Cake Washing Circuit, *Chemical Engineering Progress*, v. 58, n. 12, p. 45-54, 1962.

KOLLER, G.; WEIRICH, D.; BROGLI, F.; HEINZLE, E.; HOFFMANN, V. H.; VERDUYN, M. A.; HUNGERBUHLER, K. Ecological and Economic Objective Functions for Screening in the Integrated Development of Fine Chemical Processes. 2. Stream Allocation and Case Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, n. 8, p. 3408-3413, 1998.

KOLLER, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Assessing safety, health and environmental impact early during process development, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, n. 4, p. 960-972, 2000a.

KOLLER, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Comparison of methods for assessing human health and the environmental impact in early phases of chemical process development, IN: *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10*, p. 931-936, 2000b.

KROSCHWITZ, J.; GRANT, M. H. *Ethylene oxide*. In: KIRK-OTHMER (Ed.). Encyclopedia of Chemical Technology. 4. ed. vol. 9, p. 432-471, New York : John Wiley. 1995.

KROTSCHECK, C.; NARODOSLAWSKY, M. The Sustainable Process Index – A new dimension in ecological evaluation, *Ecological Engineering*, v. 6, p. 241-258, 1996.

KUHN, W. What's Ahead for Propylene and Ethylene Oxide, *Chemical Engineering Progress*, p. 53-56, Jan 1980.

KUHNDT, M.; BILITEWSKI, B. *Towards Reduced Environmental Burden of Mobility: Improving the Automobile Life Cycle*. CHAINET Case Study Report. 1999.

KULAY, LUIZ ALEXANDRE. *Desenvolvimento de modelo de análise de ciclo de vida adequado às condições brasileiras – aplicação ao caso do superfosfato simples*, 2000. Dissertação (Mestre em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

LANDAU, R.; OZERO, B. J. *Ethylene oxide*. In: McKETTA, J. (Ed.). Encyclopedia of Chemical Processing and Design. 3. ed. vol. 20, chapter 3, p. 274-318, New York : Marcel Dekker. 1984.

LEONTIEF, W. W. *Input-output economics*. New York : Oxford University Press. 1966.

LEONTIEF, W. W. Environmental Repercussions and the Economic Structure: An Input-Output Approach, *The Review of Economics and Statistics*, v. 52, p. 262-271, 1970.

MAIKOV, V. P.; VIKOV, G. G.; GALTSOV, A. V. Thermo-economic optimum planning of multi-column rectification plants, *Int. Chem. Eng.*, v. 12, n. 2, p. 282-288, 1972.

MENKE, D. M.; DAVIS, G. A.; VIGON, B. W. *Evaluation of Life-Cycle Assessment Tools*. Final Report. Ottawa, Canada : Hazardous Waste Branch. 1996

MEYERS, R. *Handbook of Chemicals Production Processes*. New York : McGraw-Hill Book. 1986.

MIETTINEN, P.; HAMLAINEN, R. P. How to benefit from decision analysis in environmental life cycle assessment, *European Journal of Operational Research*, v. 102, p. 279-294, 1997.

MOBERG, A. *Environmental systems analysis tools – differences and similarities*. 1999. Dissertação (Master Degree thesis in Natural Resources Management), Department of Systems Ecology, Stockholm University, Sweden.

MOORHEAD, D. H.; HIMMELBLAU, D. M. Optimization of Operating Conditions in a Packed Liquid-Liquid Extraction Tower, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 1, n. 1, p. 68-72, 1962.

MORARI, M.; FAITH, D. C. Synthesis of distillation trains with heat integration, *AIChE Journal*, v. 26, n. 6, p. 916-928, 1980.

MORGAN, M. G.; HENRION, M. *A guide to dealing with uncertainty in qualitative risk and policy analysis.* New York : Cambridge University Press. 1990.

NARODOSLAWSKY, M.; KROTSCHECK, C. The sustainable process index (SPI): evaluating processes according to environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, p. 383-397, 1995.

NBR Norma Brasileira 13705. *Aditivos para arrefecimento de motor endotérmico, tipos A e B, concentrados - Requisitos e determinação das características.* São Paulo : Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1996.

NBRISO Norma Brasileira 14040, *Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura.* São Paulo : Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 2001.

OSTROVSKY, G. M.; ACHENIE, L. E.; WANG, Y. A New Algorithm for Computing Process Flexibility, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, n. 7, p. 2368-2377, 2000.

OZERO, B. J.; PROCELLI, J. V. Can developments keep ethylene oxide viable?, *Hydrocarbon Processing*, p. 55-61, Mar 1984.

PENNINGTON, D. W.; YUE, P. L. Options for the comparison of process design alternatives in the context of regional toxicological impacts, *Journal of Cleaner Production*, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2000.

PERKINS, J. D.; WALSH, S. P. K. Optimization as a tool for Design/Control Integration, *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, n. 4, p. 315-323, 1996.

PERLINGEIRO, C. A. G. Chemical Process Engineering Curriculum and Faculty Integration, In: *II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul*, p. 331-338, 1999.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* 4. ed. New York : McGraw-Hill. 1991.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* 5. ed. New York : McGraw-Hill. 2003.

PETERSON, W. C.; WELLS, T. A. Energy-saving schemes in distillation, *Chemical Engineering*, 26 sept., p. 78-86, 1977.

PETTS, J. 3: *Environmental Impact Assessment Versus Others Environmental Management Decision Tools.* In: PETTS, J. (Ed.). Handbook of Environmental Impact Assessment. 2 v. v.1, p. 33-59. Oxford : Blackwell Science Ltd., 1999.

RATHORE, J. B.; VAN WORMER, K. A.; POWERS, G. J. Synthesis of distillation systems with energy integration, *AIChE Journal*, v. 20, n. 5, p. 940-950, 1974b.

RATHORE, J. B.; VAN WORMER, K. A.; POWERS, G. J. Synthesis strategies for multicomponent separation systems with energy integration, *AIChE Journal*, v. 20, n. 3, p. 491-502, 1974a.

REED, A.; STEVENS, W. F. Optimal Design of a Continuous Reactor by a Gradient Method, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, p. 78-86, aug 1963.

RESDAT, S.; MAYER, D. *Ethylene Glycol*. In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. vol. A10, p. 101-1114, New York : VCH Publishers. 1987a.

RESDAT, S.; MAYER, D. *Ethylene Oxide*. In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. vol. A10, p. 117-133, New York : VCH Publishers. 1987b.

RIBEIRO, PAULO JORGE TRIGO. *Embalagens de bens alimentares: contributos para a definição de políticas eco-eficientes em Portugal*, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia e Gestão de Tecnologia), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

ROSSITER, A. P.; KUMANA, J. D. *Pollution Prevention and Process Integration - Two Complementary Philosophies*. In: ROSSITER, A. P. (Ed.). Waste Minimization Through Process Design. New York : McGraw-Hill. 1995. p. 43-49.

RUDD, D. F.; WATSON, C. C. *Strategy of process engineering*. John Wiley & Sons. New York, USA. 1968.

SARIGIANNIS, D. A. Safety optimization of process systems under design uncertainty, *IChemE Symposium Series*, n. 133, p. 451-458, 1994.

SCHNEIDER, R.; MARQUARDT, W. Information technology support in the chemical process design life cycle, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 1763-1792, 2002.

SCHRAMM, W. Possibilities and limitations of a comparative assessment of process technologies from a cleaner production point of view, *Journal of Cleaner Production*, v. 6, p. 227-235, 1998.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. New York : John Wiley. 1999.

SETAC. *Life Cycle Assessment and Conceptually Related Programmes*. Report for SETAC – Europe. Bruxelas. 1997.

SHARRATT, P. N.; KIPERSTOK, A. Environmental optimization of releases from industrial sites into a linear receiving body, *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., p. S1413-S1418, 1996.

SHERWOOD, T. K. *A course in Process Design*. Massachusetts : MIT Press. 1966.

SIKDAR, S. K.; EL-HALWAGI, M. M. *Process design tools for the environment.* New York : Taylor & Francis. 2001.

SILVA, PAULO GIL DOS SANTOS. *Inovação ambiental na gestão de embalagens de bebidas em Portugal*, 2002. Dissertação (Mestre em Engenharia e Gestão de Tecnologia), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

SINNOTT, R. K. *Chemical Engineering Design. Vol.6.* 2. ed. Oxford, UK : Pergamon Press. 1993.

SMITH, R. *Chemical Process Design.* New York : McGraw-Hill. 1995.

SONNEMANN, G. W.; SCHUMACHER, M.; CASTELLS, F. Framework for the environmental damage assessment of an industrial process chain, *Journal of Hazardous Materials*, v. B77, p. 91-106, 2000.

SONNEMANN, G. W.; SCHUMACHER, M.; CASTELLS, F. Uncertainty assessment by a Monte Carlo simulation in a life cycle inventory of electricity produced by a waste incinerator, *Journal of Cleaner Production*, v. 11, n. 3, p. 279-292, 2003.

STEINMETZ, F. J.; CHANEY, M. O. Total plant process energy integration, *Chemical Engineering Progress*, v. 81, n. 7, p. 27-32, 1985.

SULLIVAN, C. J. *Propanediols.* In: Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. vol. A22, p. 163-171, New York : VCH Publishers. 1987.

TANSKANEN, JUHA P. *Phenomenon driven process design: focus on multicomponent reactive and ordinary distillation*, 1999. Tese (Doctor of Philosophy in Process Engineering), Faculty of Technology, University of Oulu, Finland.

THOMAIDIS, T. V.; PISTIKOPOULOS, E. N. Flexibility, Reliability and Maintenance in Process Design, *AIChE Symposium Series*, v. 91, n. 304, p. 260-264, 1999.

TODD, J. A. *Streamlining.* In: CURRAN, M. A. Environmental Life-Cycle Assessment. p. 4.1-4.17, New York : McGraw-Hill. 1996.

TODD, J. A.; CURRAN, M. A. (Ed.). Streamlined Life-Cycle Assessment: A Final Report from SETAC North America Streamlined LCA Workgroup. SETAC. 1999

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process.* Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 1998.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process.* 2nd ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2003.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Ethylene Oxide*. Research Triangle Park, NC. EPA-450/4-84-007L. 1986.

ULRICH, G. D. *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*. New York : John Wiley. 1984.

VALLE-RIESTRA, J. F. *Project evaluation in chemical process industries*. New York : McGraw-Hill. 1983.

VIGNES, R. P. Use Limited Life-Cycle Analysis for Environmental Decision-Making, *Chemical Engineering Progress*, v. 97, n. 2, p. 40-54, 2001.

WEIDEMA, B. P.; WESNAES, M. S. Data quality management for life cycle inventories - an example of using of data quality indicators, *Journal of Cleaner Production*, v. 4, n. 3-4, p. 167-174, 1996.

WELLS, G. L.; ROSE, L. M. *The art of Chemical Process Design*. Amsterdam : Elsevier Science Publishers. 1986.

WRISBERG, N.; UDO DE HAES, H.A (Ed.). *Analytical Tools for Environmental Design and Management in a System Perspective*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 2002.

5 IMPACTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS ROTINEIROS

5.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior, o projeto de processos químicos foi apresentado como sendo composto de duas etapas iterativas: a análise e a síntese. Igualmente, foram avaliadas diferentes ferramentas analíticas, utilizadas na área ambiental, para o projeto de um processo químico. Destas ferramentas, a Análise do Ciclo de Vida foi destacada como a mais promissora para a finalidade proposta.

No presente capítulo, será discutida a síntese de processos, considerando o impacto ambiental de resíduos provenientes de um processo químico operando em condições rotineiras. O objetivo é a obtenção de alternativas de processo que possam ser comparadas em relação a critérios econômicos e critérios ambientais. Inicialmente, será apresentada uma revisão das abordagens de síntese de processos químicos, sob o enfoque da prevenção da poluição ambiental.

Na seção seguinte, será vista a consideração do impacto ambiental de resíduos rotineiros, como um problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos. Para isto, serão apresentadas:

a) a revisão dos métodos de tomada de decisão com objetivos múltiplos;

b) as aplicações representando o estado-da-arte sobre este assunto; e,

c) o método delineado para solução deste tipo de problema complexo, associando as etapas de síntese e análise de processos químicos.

Finalizando este capítulo, será apresentado um estudo de caso envolvendo a síntese e avaliação de um processo, compreendendo inicialmente

uma análise determinística e, posteriormente, uma análise estocástica, avaliando a incerteza inerente ao grau de conhecimento do problema.

5.2 ABORDAGENS DE SÍNTESE DE PROCESSOS QUÍMICOS

A Síntese de Processos Químicos surgiu no final da década de 60 (RUDD, 1968; RUDD e WATSON, 1968), principalmente a partir da disponibilidade de recursos computacionais. Rudd, Siirola e Powers (1973), com um trabalho pioneiro, encaminharam a pesquisa no sentido da decomposição da síntese de um processo químico em subproblemas específicos (síntese de rotas químicas; síntese de sistemas de separação; síntese de redes de integração energética; síntese de redes de reatores; e síntese de sistemas de controle).

As abordagens propostas para esta finalidade variam significativamente em relação aos métodos empregados, às teorias envolvidas e à abrangência desejada. Conforme mencionada no capítulo anterior, a finalidade da etapa de Síntese é a geração de fluxogramas alternativos viáveis para a geração de um determinado produto químico. Entretanto, uma característica comum à maioria das abordagens de síntese é a incorporação de algum tipo de mecanismo de avaliação, visando uma seleção preliminar de alternativas mais promissoras, ou mesmo, a obtenção da solução ótima. Isto acarreta uma fusão síntese-análise no procedimento de projeto. A síntese de um processo químico, segundo NISHIDA, STEPHANOPOULOS e WESTERBERG (1981), pode ser descrita como o "...ato de determinar a interconexão ótima das unidades de processamento, bem como o tipo e o projeto ótimo das unidades dentro do sistema de processamento".

Entre outras, as principais características dicotômicas que podem ser consideradas na implementação destas abordagens estão:

a) métodos algorítmicos x métodos heurísticos: os métodos algorítmicos são baseados em modelos matemáticos, fornecendo resultados quantitativos, enquanto que os métodos heurísticos são baseados em experiência de projeto, acumulada normalmente na forma de regras práticas, gerando resultados qualitativos ou semiquantitativos.

b) métodos determinísticos x métodos estocásticos: os métodos determinísticos são baseados em modelos com parâmetros com valor único, enquanto os métodos estocásticos utilizam modelos baseados em parâmetros com uma curva de distribuição de valores

c) métodos estáticos x métodos dinâmicos: os métodos estáticos são baseados em modelos invariantes com o tempo, enquanto nos métodos dinâmicos os parâmetros dos modelos são variáveis em relação ao tempo.

d) métodos automáticos x métodos interativos (ou manuais): os métodos automáticos, uma vez implementados no computador, fornecem os resultados finais desejados. Os métodos interativos requerem a participação do engenheiro ao longo do trabalho, para a tomada de decisões intermediárias.

e) métodos simultâneos x métodos seqüenciais: os métodos simultâneos consideram todas as decisões de projeto (estruturais, operacionais, econômicas) ao mesmo tempo (típico dos métodos algorítmicos). Os métodos seqüenciais dividem o projeto em etapas de execução seqüencial síntese-análise (apropriado aos métodos heurísticos).

f) métodos numéricos x métodos gráficos: Os métodos numéricos são orientados ao uso de equações, enquanto os métodos gráficos utilizam predominantemente representações gráficas como forma de solução.

g) métodos termodinâmicos x métodos estatísticos: os métodos termodinâmicos utilizam modelos são baseados princípios físicos e químicos básicos (normalmente relacionados a modelos determinísticos), enquanto os métodos estatísticos empregam curvas de distribuição de valores (normalmente associados aos métodos estocásticos).

Entretanto, uma classificação das diferentes abordagens existentes, baseada nestas características, não é completamente elucidativa. Freqüentemente, as aplicações propostas usam combinações das características

citadas, o que torna qualquer tentativa de classificação um exercício puramente acadêmico.

Smith (1995) dividiu as abordagens de síntese em dois grupos:

a) o primeiro, síntese a partir da seleção de uma estrutura mínima irredutível e ampliação desta estrutura através de decisões baseadas em informações disponíveis em cada estágio de desenvolvimento, e,

b) o segundo, com a síntese a partir da criação uma estrutura redutível, com todas as alternativas possíveis, e otimização desta estrutura.

Rossiter e Kumana (1995) classificaram estas abordagens, com a denominação de métodos de integração de processos, em três grupos:

a) análise Pinch;

b) abordagens baseadas em conhecimento, e,

c) abordagens de otimização numérica.

Johns (2001) acrescentou às abordagens de síntese tradicionais, outras propostas, contemplando nove grupos de abordagens:

a) Síntese Evolucionária;

b) Painel de Especialistas;

c) Pinch Termodinâmico;

d) Enumeração Implícita;

e) Otimização de Superestrutura;

f) Inteligência Artificial;

g) Racionalização do Projeto, e

h) Decomposição Hierárquica.

Esta é a classificação mais abrangente disponível, contemplando todas as aplicações de síntese de processos químicos.

A seguir serão discutidas estas diferentes abordagens passíveis de serem empregadas no projeto de processos químicos.

5.2.1 ABORDAGEM DE DECOMPOSIÇÃO HIERÁRQUICA

A ***Decomposição Hierárquica***, também conhecida como *Geração Sistemática*, é uma abordagem bastante intuitiva, onde o fluxograma do processo é gerado a partir de módulos menores e mais básicos. Esta abordagem não garante a estrutura ótima, mesmo que seja feita uma busca exaustiva de alternativas.

A ***Decomposição Hierárquica*** foi iniciada com o desenvolvimento dos primeiros protótipos, visando a geração automática de fluxogramas: AIDES (SIIROLA, POWERS e RUDD, 1971; SIIROLA e RUDD, 1971; POWERS, 1972) e BALTAZAR (MAHALEC e MOTARD, 1977a; MAHALEC e MOTARD,1977b).

Ao contrário destes desenvolvimentos pioneiros que tinham como objetivo a síntese via computador, Douglas (1985, 1988) propôs o *Procedimento Hierárquico de Decisão* visando inicialmente o desenvolvimento, de forma manual (interativa), de um caso base de projeto. Este procedimento era executado a partir de regras práticas (heurísticas) e métodos de cálculo aproximados, gerando uma estimativa do custo de produção a cada nível percorrido.

Rossiter e Douglas (1986) e Rajagopal, Ng e Douglas (1988, 1992) apresentaram aplicações, com procedimento de Douglas (1985, 1988), em sistemas de processamento de sólidos.

Kirkwood, Locke e Douglas (1988) descreveram um protótipo de sistema especialista (*PIP - Process Invention Procedure*), implementado a partir do trabalho de Douglas (1985, 1988).

Douglas (1990) apresentou um procedimento para produtos obtidos a partir de conjuntos complexos de reações químicas múltiplas, adicionando regras heurísticas, propiciando a síntese de complexos industriais. As rotas químicas destes complexos são freqüentemente caracterizadas por um conhecimento incompleto da estequiometria das reações.

Posteriormente, Douglas (1992) estendeu sua metodologia, visando a identificação e resolução de problemas potenciais de poluição nos estágios iniciais do desenvolvimento de um processo, conforme a tabela 5.1. Este procedimento sistemático permitiria identificar alternativas para o processo em desenvolvimento, tornando-o menos poluente. Esta sistemática, entretanto, era totalmente qualitativa e nas palavras do autor as alternativas propostas no trabalho eram "mais fáceis de dizer do que de fazer".

Rossiter, Spriggs e Klee Jr. (1993) reapresentaram a idéia de Douglas (1992), ligeiramente modificada. Freitas, Boaventura e Costa (1999) usaram como base a metodologia de Douglas (1992) para desenvolver um sistema especialista com a finalidade de selecionar e definir a seqüência ótima de operações unitárias para unidades de tratamento de efluentes líquidos.

Tabela 5.1 Procedimento Hierárquico de Decisão

NÍVEL	DECISÃO
1	Informação de Entrada: Tipo de Problema
2	Estrutura de Entrada-Saída do Fluxograma
3	Estrutura de Reciclo do Fluxograma
4	Especificação do Sistema de Separação
4a	Estrutura geral: Separação de Fases
4b	Sistema de Recuperação de Vapor
4c	Sistema de Recuperação de Líquidos
4d	Sistema de Recuperação de Sólidos
5	Integração Energética
6	Avaliação de Alternativas
7	Análise de Flexibilidade e Controle
8	Análise de Segurança

Schultz e Douglas (2000) ampliaram o procedimento de Douglas (1990) para produtos de "química fina" (produtos farmacêuticos, agrícolas e outros), gerados a partir de rotas químicas complexas e seqüenciais e caracterizados pelo seu alto valor agregado. Gadewar, Doherty e Malone (2001, 2002) apresentaram uma estrutura de geração automática dos balanços de massa, presentes no nível 2 do procedimento de Douglas (1985, 1988).

O trabalho de Linhoff et al. (1982) inspirou a metodologia proposta por Smith e Petela (1991a, 1991b, 1992a, 1992b e 1992c) onde o processo era visto como uma estrutura hierárquica na forma de camadas superpostas (cebola), e os resíduos gerados eram divididos em resíduos de processo (produzidos em reatores, sistemas de separação outras operações do processo) e resíduos de utilidades (associados com as utilidades quentes e frias necessária para o processo). Os resíduos de processo seriam normalmente os subprodutos e as correntes de purga. Um exemplo de resíduos de utilidades seriam as cinzas ou gases de combustão de uma caldeira.

Kletz (1985) introduziu o conceito de *Plantas Inerentemente Mais Seguras*, que vem sendo cada vez mais divulgado e associado à metodologia da Análise do Ciclo de Vida (BOLLINGER et al., 1996; McCARTHY e MILLER, 1997). Esta metodologia está baseada em quatro estratégias:

- *Minimizar* (usar menores quantidades de substâncias perigosas);
- *Substituir* (trocar uma substância por outra menos perigosa);
- *Moderar* (usar condições de processo menos perigosas); e,
- *Simplificar* (eliminar complexidade desnecessária e tornar os erros de operação menos prováveis).

Entretanto, esta metodologia vem sendo implementada através de uma forma eminentemente qualitativa e associada a uma análise mais global envolvendo outros critérios (segurança, custos, operabilidade, entre outros).

5.2.2 ABORDAGEM DE MODIFICAÇÃO EVOLUTIVA

O segundo grupo de abordagens, ***Modificação Evolutiva*** (ou ***Síntese Evolucionária***), prevê a realização de modificações incrementais na estrutura e nos parâmetros de um fluxograma, anteriormente gerado, para o mesmo tipo de produto ou similar, de modo a atingir um objetivo previamente definido. A qualidade da solução gerada depende do fluxograma inicial e dos métodos usados para modificá-lo. Regras de busca podem ser incorporadas visando a criação de fluxogramas potencialmente melhores, até que nenhuma melhoria adicional seja

possível. A idéia da modificação evolutiva também tem sido usada na otimização da operação de processos produtivos, através da técnica de Operação Evolucionária (STIGHEN, 1998; BANERJEE e BHATTACHARYYA, 2003).

A Modificação Evolutiva normalmente é aplicada em três etapas (NISHIDA, STEPHANOPOULOS e WESTERBERG, 1981):

a) geração do fluxograma inicial,

b) definição das regras de busca; e,

c) determinação da estratégia de solução.

Como demonstrado, por Muraki, Kataoka e Hayakawa (1986) e Muraki e Hayakawa (1988), na síntese de processos de separação de misturas multicomponentes, o estabelecimento de um fluxograma inicial de boa qualidade é uma condição fundamental para a obtenção da solução ótima.

A busca da solução ótima pode ser feita a partir de três estratégias:

a) busca exaustiva, geral ou limitada;

b) busca heurística; e,

c) busca evolutiva.

A estratégia de busca exaustiva geral consiste na avaliação de todas as alternativas. A solução ótima sempre é encontrada. A estratégia de busca limitada restringe a busca, pelo cancelamento, em cada nível da árvore de avaliação, das ramificações com resultados menores. Os métodos de busca exaustiva são todos métodos determinísticos. A estratégia de busca exaustiva limitada, ou "divisão e conquista" (branch and bound methods) foi aplicada nos primeiros trabalhos utilizando a abordagem de Modificação Evolutiva (MASSO e RUDD, 1968; MASSO e RUDD, 1969; LEE, MASSO e RUDD, 1970; RATHORE e POWERS, 1975; WESTERBERG e STEPHANOPOULOS, 1975).

A busca a partir de regras heurísticas tem sido aplicada intensivamente no projeto de processos de separação, particularmente na definição de seqüência de separações de correntes multicomponentes e multiprodutos (KING, GANTZ e BARNÉS, 1972; STEPHANOPOULOS e WESTERBERG, 1976; MURAKI,

KATAOKA e HAYAKAWA, 1986; MURAKI e HAYAKAWA, 1988; MALLICK, 1991; HU, CHEN e HE, 1993; HURME e JLRVELAINEN, 1995). Isto se deve, possivelmente, ao maior conhecimento empírico adquirido no projeto destes processos. Mais recentemente, esta estratégia tem sido aplicada em processos semicontínuos ou batelada (PATEL e MAH, 1993; TAN e MAH, 1998).

Os métodos estocásticos fazem uso de estratégias de busca baseada nos conceitos de *recozimento simulado* (KIRKPATRICK, GELATT e VECCHI, 1983; EFTAXIAS et al., 2002) ou de *simulação* (ou *computação*) *evolutiva* (TANOMARU, 1995; WEHRENS e BUYDENS, 1998) Uma característica comum aos métodos estocásticos é uma implementação computacional mais fácil que os métodos determinísticos, com uma menor sensibilidade ao problema de estabelecimento de valores iniciais.

O *recozimento simulado* (*simulated annealing*) é um método de busca aleatória cuja denominação resultou da sua aplicação inicial na otimização de processos de tratamento térmico de ligas metálicas (METROPOLIS et al., 1953 apud KIRKPATRICK, GELATT e VECCHI, 1983). O algoritmo simula o processo físico de têmpera, no qual o metal sofre um aquecimento seguido de um resfriamento controlado, buscando uma estrutura interna com estado de energia mínima. A aplicação deste algoritmo na síntese de processos prevê a geração de um conjunto de fluxogramas alternativos a partir de modificações aleatórias em um processo base e a localização do melhor fluxograma do conjunto. Inicialmente, são permitidas variações aleatórias mais amplas para gerar um grande número de alternativas. À medida que o algoritmo evolui, as variações tornam-se menores. Uma característica deste algoritmo é a possibilidade de evitar ótimos locais.

A *simulação evolutiva* (ou *computação evolucionária*) engloba um número crescente de diferentes propostas de algoritmos baseados no paradigma da evolução (FOGEL, 1994; TANOMARU, 1995). Vários destes algoritmos já foram aplicados no projeto de processos químicos, entre eles, os *algoritmos genéticos* (ANDROULAKIS e VENKATASUBRAMANIAN, 1991; CASTELL et al.,1998; BUSACCA, MARSEGUERRA e ZIO, 2001; SILVA e BISCAIA JR., 2003); a *programação genética* (WILLIS et al., 1997; MCKAY, WILLIS, e BARTON, 1997); *programação evolucionária* (FOGEL, 1984); e *estratégias evolucionárias* (GROSS

e ROOSEN, 1998). As principais metáforas biológicas consideradas por estes algoritmos são a reprodução, a mutação, a competição e a seleção.

Os *algoritmos genéticos* representam o grupo mais estudado e aplicado entre os métodos de otimização baseada na evolução simulada. Pertencem à categoria dos métodos probabilísticos, embora não envolvam variáveis aleatórias. Um conjunto de fluxogramas alternativos (filhos) é gerado a partir da combinação (reprodução) de características dos fluxogramas existentes (pais) ou de modificações aleatórias (mutação) nos fluxogramas existentes. As melhores alternativas são selecionadas e a iteração é repetida até que um conjunto de processos suficientemente bons é obtido.

O método da *programação genética* é uma versão aprimorada dos *algoritmos genéticos*, utilizando uma árvore computacional de tamanho variável para a representação de cada cromossomo (fluxograma alternativo), em contraste com os cromossomos de tamanho fixo da maioria de aplicações com *algoritmos genéticos*.

O método da *programação evolucionária* foi inicialmente proposto por Fogel (1994). Este método emprega uma população de indivíduos que é duplicada e exposta a mutações variáveis. Uma competição estocástica extrai deste grupo ampliado a população para a próxima etapa (TANOMARU, 1995). Este método não emprega recombinação.

O método das *estratégias evolucionárias* foi aplicado para otimização de processos com um único objetivo (GROSS e ROOSEN, 1998). Este método emprega uma população inicial aleatória de indivíduos competindo entre si com relação a uma função de ajuste (alvo). Novas populações são criadas e avaliadas em relação à função de ajuste. Somente os melhores indivíduos são selecionados como base (pais) para a próxima população. O processo para a geração de novos indivíduos emprega a recombinação e a mutação. A aplicação iterativa de recombinação, mutação, evolução e seleção, melhora o ajuste da população média. O processo converge, normalmente para o ponto ótimo global, quando não há melhora na função de ajuste.

Os sistemas classificadores são basicamente sistemas especialistas híbridos onde as regras de produção evoluem de acordo com um algoritmo genético (TANOMARU, 1995). Nenhuma aplicação deste método ao projeto de processos químicos foi encontrada.

5.2.3 ABORDAGEM DE OTIMIZAÇÃO ALGORÍTMICA

A ***Otimização Algorítmica*** (ou ***Programação Matemática***) trata a síntese do processo químico como um problema de otimização de uma estrutura, iniciando com o fluxograma mais completo possível (denominado superestrutura), contendo todas as interconexões alternativas e redundantes. A solução é obtida descartando, seletiva e seqüencialmente, correntes e unidades deste fluxograma e, simultaneamente, otimizando os outros parâmetros de projeto. A otimização envolve variáveis inteiras que assumem valor zero quando a corrente ou unidade associada é descartada.

Esta abordagem pode ser implementada para otimização em dois diferentes níveis:

- no nível estrutural, para a definição do fluxograma com melhor configuração (topologia); e,
- no nível paramétrico, para a determinação dos valores ótimos para todos as variáveis consideradas.

Desta forma, o modelo completo envolve variáveis contínuas, representando vazões, pressões, temperaturas e dimensões de equipamentos, e variáveis inteiras (discretas), representando matérias, equipamentos e rotas químicas alternativa. Este modelo inclui relações de igualdade, representadas pelas restrições dos balanços de massa e energia e relações de desigualdade representando restrições de capacidades, requisitos de energia e disponibilidades. Se o problema for formulado sem variáveis inteiras, e as restrições e a função objetivo forem lineares, o problema é dito de Programação Linear (PL). Se o problema não contiver variáveis inteiras mas existirem equações não-lineares, o problema é dito de Programação Não-Linear (PNL). Se o problema possuir

variáveis inteiras e contínuas, porém apenas equações lineares, o problema é dito de Programação Mista Inteira Linear (PMIL). E finalmente, se o problema envolver variáveis inteiras e contínuas e equações não-lineares o problema é dito de Programação Mista Inteira Não-Linear (PMINL).

Um dos grandes desafios na utilização desta abordagem é o estabelecimento da superestrutura mais abrangente possível, uma vez que a esta abordagem não prevê nenhuma técnica específica para este fim. Para a geração da superestrutura, outras abordagens tem sido consideradas, tais como, inteligência artificial, análise pinch, enumeração implícita e métodos gráficos.

A literatura é vasta em aplicações usando esta abordagem. Revisões sobre esta abordagem também têm sido publicadas (GROSSMAN e DAICHENDT, 1996; GROSSMANN, CABALLERO e YEOMANS, 2000).

5.2.4 ABORDAGEM DE ANÁLISE PINCH

Uma das primeiras metodologias propostas surgiu, nos anos 70, visando promover a Integração de Processos, mais especificamente a Integração Energética, gerando a chamada "*Pinch Technology*". A aplicação inicial envolvia o "*Thermal Pinch Point*" (LINHOFF et al., 1982; LINHOFF e HINDMARSH, 1983) e visava a geração da Rede de Trocadores de Calor (HEN) ótima para o processo. Posteriormente, El-Halwagi e Manousiouthakis (1989) estenderam o conceito de "*Pinch Technology*", criando o "*Mass Pinch Point*", com o objetivo de síntese da Rede de Trocas de Massa (MEN) ótima para o processo, isto é, a rede de processos de separação que tivesse o menor custo e que atendesse restrições quanto aos resíduos gerados. A abordagem empregada então foi a da Modificação Evolucionária. Esta abordagem tem sido aplicada para redução do consumo de água em diversas situações (WANG e SMITH, 1994a; WANG e SMITH, 1994b; ALMATÓ et al., 1999; CASTRO et al., 1999), a partir de três alternativas:

a) reutilização direta destes resíduos em outras etapas do processo;

b) regeneração dos resíduos, por tratamento parcial para a remoção dos contaminantes, e posterior reutilização em outras etapas do processo; e,

c) regeneração dos resíduos, e posterior reciclo para a etapa onde os resíduos foram gerados.

Papalexandri e Pistikopoulos (1994) aplicaram a *Otimização Algorítmica* para tratar a síntese de redes de trocadores de calor e massa como um problema de Programação Não Linear Mista Inteira.

Esta metodologia não pode ser empregada de forma preventiva, pois como é assumido que existam correntes concentradas em contaminantes, posteriores modificações estruturais ou paramétricas não poderão ser introduzidas no processo que gerou estas correntes.

A literatura inicial sobre esta abordagem argumentava que a integração energética poderia ser desacoplada do restante da síntese de processo, sendo aplicada a um fluxograma gerado sem a consideração das correntes de energia (JOHNS, 2001). Entretanto, as aplicações desta abordagem têm mostrado que existe uma relação direta entre a estrutura do fluxograma e as possibilidades de integração energética.

Esta é a abordagem de síntese mais bem sucedida nas aplicações industriais. Em algumas aplicações, a programação matemática têm sido usada para gerar a rede a partir da otimização de uma superestrutura. Vários programas comerciais foram desenvolvidos implementando esta abordagem.

5.2.5 ABORDAGENS BASEADAS EM CONHECIMENTO

A ***Racionalização do Projeto*** (*Design Rationale*) é uma abordagem voltada ao conhecimento acumulado pelos projetistas de processos. Quando o registro detalhado dos projetos anteriormente desenvolvidos é conservado dentro de uma organização, as soluções adotadas em situações anteriores semelhantes podem ser consideradas novamente. Da mesma forma, se a razão de uma determinada decisão é conhecida, é possível estabelecer quais serão as

conseqüências de uma escolha diferente. A curva de aprendizagem de uma organização, nesta situação, apresenta um desenvolvimento bastante satisfatório. Neste caso, o setor de projeto destas organizações deve manter um conjunto de normas e procedimentos que permitam a sistematização do projeto de um processo.

Algumas propostas têm sido feitas no sentido do desenvolvimento de uma sistematização computacional do procedimento de projeto de processos químicos (BAÑARES-ALCÁNTARA, 1995; BAÑARES-ALCÁNTARA e LABABIDI, 1995; POHJOLA, ALHA e AINASSAARI, 1998). O objetivo destas propostas é a criação de um ambiente de projeto, onde as decisões podem ser sistematicamente organizadas e registradas. Neste sentido, este ambiente só se transforma numa abordagem de projeto, à medida que incorpora outras ferramentas computacionais visando o uso das "boas práticas de projeto".

Alternativamente, dentro deste grupo de abordagens, é possível a utilização de um ***Painel de Especialistas***. Esta técnica foi inicialmente usada na elaboração de *Estudos de Perigo e Operabilidade* (*HAZOP technique*). O grupo analisa cada etapa do processo, fazendo um levantamento minucioso de cada característica de projeto ou de operação que pode sofrer modificação (por ação deliberada ou acidental). As conseqüências destas modificações são consolidadas, fornecendo recomendações para melhoria do projeto. Esta técnica consome uma grande quantidade de tempo e de pessoal especializado, podendo ser parcialmente automatizado.

A ***Inteligência Artificial*** (IA) apresenta algumas alternativas para estas implementações. Entre elas, os sistemas especialistas têm sido bastante empregados, baseados em regras heurísticas consagradas (KIRKWOOD, LOCKE e DOUGLAS, 1988), em casos bem estabelecidos (PAJULA et al., 2001), em regras requeridas (MILLER e HUO, 2000), ou usando combinações destas técnicas (WAHL, 1994). Os Sistemas Especialistas são indicados para aplicações em problemas de grande porte, embora não garantam a solução ótima,

Para os usuários desta abordagem, a IA tem a vantagem de estar baseada em regras heurísticas confiáveis. Os processos desenvolvidos

incorporam unidades convencionais operadas de maneira convencional, pressupondo que a pesquisa ao nível de laboratório ou planta-piloto não é necessária. Como resultado, um processo convencional pode ser projetado num período de tempo bem menor que um projeto feito de forma tradicional. Entretanto, para processos com tecnologias inovadoras, a qualidade dos resultados gerados pelas regras heurísticas devem ficar bastante prejudicados.

Com base na experiência acumulada (JOHNS, 2001), o uso da IA tem sido recomendado para problemas onde a otimização não é aplicável. Ou ser usada para incrementar outras abordagens, por exemplo, no ajuste de algoritmos de otimização, de forma a gerar heuristicamente, primeiro as alternativas de processo mais promissoras, reduzindo significativamente o tempo de busca da solução.

5.2.6 ABORDAGENS GRÁFICAS

Uma das abordagens dentro deste grupo é a ***Enumeração Implícita*** (SUHAMI e MAH, 1981; FRAGA e MCKINNON, 1994a; FRAGA e MCKINNON, 1994b). Nesta abordagem, cada variável pode assumir apenas um número discreto de valores. As correntes de processo (de entrada, internas, de rejeitos e de produtos) são representadas como nós em um gráfico orientado.

Cada operação unitária (mistura, separação, reação, e outras) usa uma (ou mais de uma) corrente(s) de entrada e produz uma (ou mais) corrente(s) de saída. Neste tipo de gráfico, as operações unitárias são representadas por arcos ligando as correntes, representadas pelos nós.

Todos os possíveis fluxogramas para gerar as correntes de produtos desejados a partir das correntes de entrada podem ser determinados seguindo todos os caminhos alternativos entre a entrada e a saída do processo. O método de programação dinâmica pode ser utilizado para melhorar a eficiência de busca.

Dentro da discretização do processo considerada, o algoritmo encontra o fluxograma ótimo. Com alguma implementação adicional é possível determinar os seguintes melhores candidatos.

Na maioria das situações, a solução ótima encontrada é adequada ao projeto. Em algumas situações, uma pequena superestrutura pode ser gerada para otimização algorítmica.

A abordagem baseada na geração de ***Superestrutura Gráfica*** usa uma representação gráfica nó-arco invertida em relação à da abordagem de *Enumeração Implícita.* As etapas de processamento potenciais (operações unitárias) são ligadas por arcos representando as diferentes correntes possíveis. Desta forma, são geradas as topologias de fluxogramas possíveis. As aplicações empregando esta abordagem foram inspiradas nas redes de Petri (DAVID e ALLA, 1994; FRIEDLER, VARGA e FAN, 1995; HANGOS e CAMERON, 2001). Uma das aplicações foi na síntese de fluxogramas com minimização de resíduos (FRIEDLER, VARGA e FAN, 1995).

Com funções de avaliação simples é possível a obtenção de boas alternativas de fluxogramas. Com uma implementação mais sofisticada, é possível gerar superestruturas para a otimização algorítmica.

5.2.7 AVALIAÇÃO DAS ABORDAGENS

Uma avaliação das abordagens apresentadas permite o estabelecimento de algumas considerações:

- Algumas das abordagens, embora sejam promissoras, ainda necessitam uma maior comprovação prática, principalmente, as abordagens baseadas em conhecimento e as abordagens gráficas;
- A abordagem de análise pinch é amplamente conhecida e com aplicações bem sucedidas. Entretanto, como descrito anteriormente, sua aplicação de forma preventiva e iterativa, como é desejável na obtenção de fluxogramas otimizados, não é de fácil implementação;
- A abordagem de decomposição hierárquica vem sendo aplicada de forma bastante qualitativa e associando outros critérios.

- As abordagens de otimização algorítmica e de modificação evolutiva, pelas suas características matemáticas, são particularmente indicadas na busca de fluxogramas otimizados em relação a múltiplos critérios.

Dado o elevado número de opções de abordagens disponíveis para o estudo da síntese de processos considerando objetivos múltiplos, a estratégia adotada foi definir um método de síntese que tenha as seguintes características:

- flexível e expansível;
- permita o uso de alguma técnica de otimização;
- não seja prescritivo, ou seja, mantenha as prerrogativas do tomador de decisão;
- seja de fácil implementação.

Com estas características em vista, a abordagem de otimização algorítmica configura-se como a mais promissora. Entretanto, a abordagem definida envolve uma subdivisão do problema em subproblemas utilizando modelos de Programação Não-Linear. Esta abordagem amplia o universo de programas disponíveis para a solução. Por outro lado, as aplicações propostas para problemas do tipo PMINL, mostram que o número de variáveis inteiras considerado é sempre pequeno. À medida que este número aumenta, a complexidade do modelo precisa ser reduzida para poder ser tratada matematicamente.

Além disto, esta abordagem evita o uso, quase obrigatório, de um programa de otimização do tipo PMINL (GAMS, AMPL, XPRESS-MP, entre outros), os quais induzem a uma visão estritamente matemática do problema. Desta forma, o engenheiro de processo pode estudar a otimização de subproblemas, cada um representando uma alternativa ditada pela sua experiência de projeto, com programas de simulação de processos ou planilhas eletrônicas. Este tipo de solução é especialmente apropriado nas etapas iniciais do projeto, onde as informações disponíveis ainda são bastante incompletas e com graus de incerteza diferenciados e elevados.

5.3 IMPACTO AMBIENTAL DE RESÍDUOS ROTINEIROS

Na seção anterior, foi feita uma revisão das abordagens de síntese disponíveis para a geração de processos químicos. Nesta seção, será discutida a consideração do impacto ambiental dos resíduos rotineiros de um processo químico. A geração rotineira de resíduos (associada com a operação em condições normais) está diretamente relacionada com o projeto da unidade industrial, enquanto que a geração eventual de algum resíduo está ligada à operação não-rotineira da unidade e é, geralmente, resultante de situações de regime transiente.

Como visto no capítulo anterior, a forma mais completa de consideração ambiental é a utilização de um critério ambiental em conjunto com um critério econômico. Esta consideração composta transforma o estudo em um problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos, normalmente conflitantes. Este problema pode ser resolvido com algum método que utilize a abordagem de Otimização Algorítmica, porém expandido para a incorporação de objetivos múltiplos.

Inicialmente, serão apresentados os métodos específicos para a tomada de decisão com objetivos múltiplos. Após, será feita uma revisão das aplicações da na síntese de processos químicos com múltiplos objetivos. E, finalmente, serão apresentados alguns aspectos operacionais da implementação destes métodos, bem como a estrutura do método proposto para a solução deste problema.

5.3.1 TOMADA DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS

A tomada de decisão sobre empreendimentos envolvendo processos químicos compreende uma seqüência de atividades visando a definição de um investimento específico, entre um número muito grande de alternativas disponíveis. O responsável pela decisão (indivíduo ou grupo de indivíduos) sempre deseja atender a uma série de requisitos diferentes, configurando um

contexto de decisão com múltiplos requisitos. Por outro lado, estes requisitos nem sempre são mensuráveis quantitativamente.

Embora existam várias expressões similares usadas como sinônimos, podemos definir a situação apresentada acima como um problema de tomada de ***Decisão com Critérios Múltiplos*** (***DCM***). Quando existe um conjunto pequeno e explícito de alternativas, o problema é chamado de tomada de ***Decisão com Atributos Múltiplos*** (***DAM***). Este tipo de problema normalmente apresenta atributos qualitativos e se caracteriza como um procedimento de escolha. Os problemas com um conjunto muito grande, normalmente indefinido, de alternativas são descritos como de tomada de ***Decisão com Objetivos Múltiplos*** (***DOM***). Estas alternativas geralmente variam numa escala contínua, em faixas definidas por restrições. Alguns métodos são aplicáveis indistintamente para solução de qualquer problema, enquanto outros são específicos para um dos dois tipos de problemas. Roy (1990) distinguiu a solução destes dois tipos de problemas através de modelos de Auxílio à Decisão e de Tomada de Decisão, respectivamente.

A Síntese de Processos Químicos envolve a solução de um problema de tomada de ***Decisão com Objetivos Múltiplos*** (***DOM***). A escolha da melhor alternativa está condicionada ao estabelecimento de compromissos entre diferentes requisitos, como por exemplo, a lucratividade do empreendimento, a qualidade do produto, a confiabilidade e a flexibilidade de operação, a segurança industrial, e o impacto ambiental, entre tantos outros.

Esta situação, representada na figura 5.1, normalmente é estabelecida com a utilização de informações que apresentam graus variados de incerteza.

Por meio de normas, portarias e outros instrumentos legais vigentes, a sociedade define explicitamente as suas preferências e seus valores de juízo. Esta definição é, via de regra, incompleta e contraditória.

O engenheiro químico fornece os dados técnicos e econômicos necessários, bem como, as alternativas tecnológicas viáveis. É o engenheiro que normalmente efetua a implementação computacional do trabalho, agindo como analista de todo o processo de tomada de decisão.

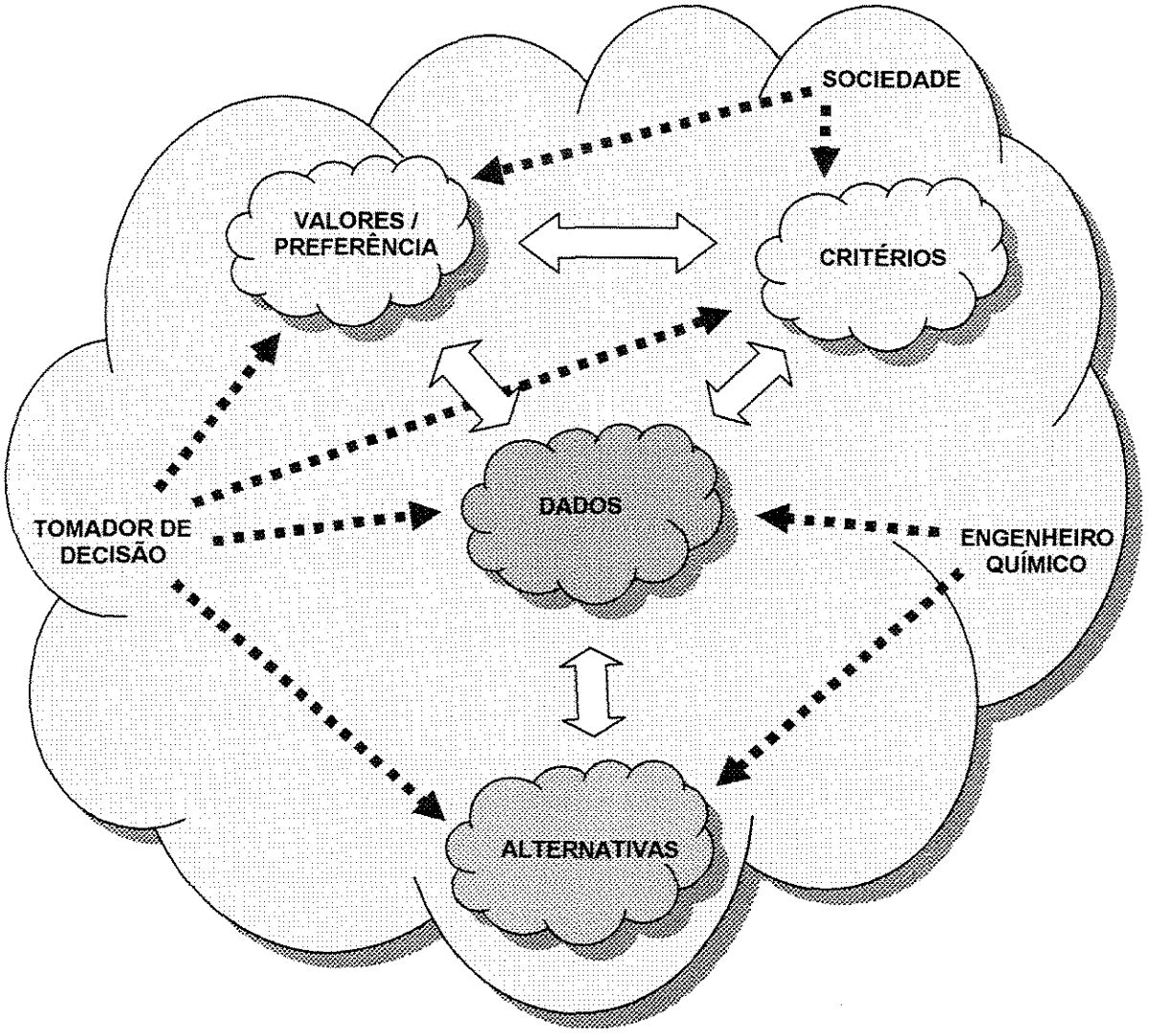


Figura 5.1 – Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos

E o tomador de decisão (pessoa ou grupo de pessoas) seleciona, a partir deste conjunto de informações, um curso de ação a ser seguido. O tomador de decisões age como:

- intérprete das preferências e valores definidos pela sociedade;
- árbitro quando definições são conflitantes; e
- como responsável pela ação posterior à tomada de decisão.

Um aspecto importante no papel do tomador de decisão é a habilidade restrita do ser humano de registrar e processar dados. A psicologia

comportamental mostra que um tomador de decisão pode tratar com, no máximo, sete (mais ou menos duas) questões ao mesmo tempo (KLEINDORF, KUNREUTHER e SCHOEMAKER, 1993). Devido aos recursos cognitivos limitados, tem sido extremamente difícil ao tomador de decisão incorporar as implicações ambientais (ou qualquer outro critério adicional) nas suas decisões econômicas. A questão de introduzir a consideração ambiental na tomada de decisão é mais complexa do que simplesmente fornecer informação científica sobre as questões ambientais. Para incluir esta informação, é necessária uma estrutura que permita a agregação da informação, sem a perda da essência desta informação.

Matematicamente, a solução para este problema pode ser representada como sendo:

$$\begin{aligned} &\underset{d}{Máx.} && [O_1(d), O_2(d), \ldots, O_o(d)] \\ &sujeito\ a && m(d) = 0, \\ & && r(d) \leq s, \\ & && d \in D \end{aligned} \tag{5.1}$$

onde:

O_1, O_2, , O_o são as diferentes funções representando cada um dos objetivos;

d é o vetor das variáveis de decisão;

$m(d)$ é o vetor de equações definindo o modelo do processo;

$r(d)$ é o vetor estabelecendo as restrições do processo;

s é o vetor com os limites superiores para as inequações de restrição; e

D é o domínio no qual as variáveis de decisão são definidas.

As variáveis de decisão são compostas de variáveis tecnológicas e estruturais (definindo uma configuração diferente para cada alternativa de fluxograma), parâmetros de projeto (definindo dimensões de equipamentos e condições operacionais) e variáveis de controle (definindo as estratégias de controle).

O problema representado pela equação 5.1 não tem uma solução única, como na otimização tradicional, mas um conjunto de soluções, freqüentemente infinito (HWANG et al., 1980). Esta situação propicia o estabelecimento do conceito de solução não-dominada. Uma solução é dita não-dominada, quando não houver solução melhor em relação a qualquer um objetivo, sem piorar um outro objetivo. Estas soluções são também denominadas de soluções eficientes, soluções não-inferiores, ou ótimos de Pareto.

Embora este problema sempre tenha acompanhado o processo decisório associado ao projeto de processos químicos, só bastante recentemente foi convenientemente equacionado. Atualmente, existe na literatura um número de aplicações ainda pequeno, utilizando métodos alternativos para a solução deste problema.

5.3.2 MÉTODOS DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS

Guitouni e Martel (1998) descreveram a tomada de decisão como sendo um processo recursivo não-linear em quatro etapas:

1) estruturação do problema de decisão;

2) articulação e modelagem das preferências;

3) agregação das avaliações alternativas (preferências); e

4) elaboração de recomendações.

Hwang et al. (1980) apresentaram uma taxonomia bastante apropriada para a caracterização dos métodos ***DOM***. Segundo esta proposta, estes métodos são caracterizados pela forma como a preferência entre os diferentes objetivos é

informada. Esta forma envolve o estágio em que esta informação é necessária e o tipo de informação necessária. Estes grupos podem ser divididos em:

- Métodos sem informação de preferência;
- Métodos com informação de preferência fornecida a priori;
- Métodos com informação de preferência fornecida progressivamente; e,
- Métodos com informação de preferência fornecida a posteriori:

A taxonomia proposta por Hwang et al. (1980), bem como os principais métodos, está apresentada na figura 5.2.

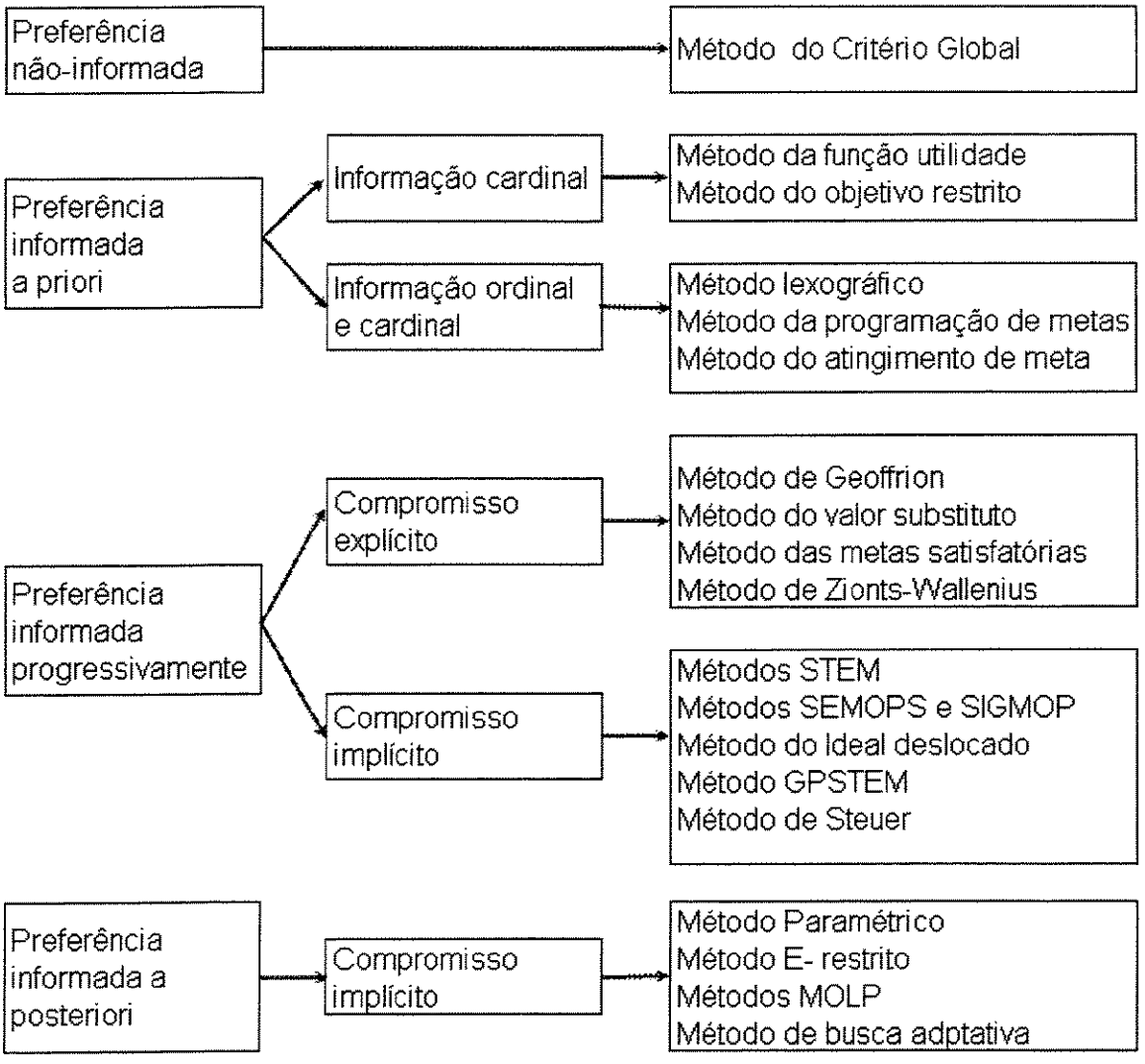


Figura 5.2 – Métodos de Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos

5.3.2.1 Métodos sem informação de preferência

No primeiro grupo de métodos, a informação da preferência entre os diferentes objetivos não é requerida. O problema original, definido pela equação 5.1, é transformado matematicamente e analisado segundo um critério superior, englobando os objetivos individuais. O método do ***critério global***, por exemplo, transforma o problema original, num problema de minimização da soma dos quadrados dos desvios das funções objetivos em relação às soluções não-dominadas. Matematicamente:

$$\begin{aligned} &\underset{d}{\text{Máx.}} \sum_{i=1}^{o} \left(\frac{\mathbf{o}_i(d^*) - \mathbf{o}_i(d)}{\mathbf{o}_i(d^*)} \right)^p \\ &\text{sujeito a} \quad \mathbf{m}(d) = 0, \\ &\qquad\qquad \mathbf{r}(d) \leq s, \\ &\qquad\qquad d \in D \end{aligned} \tag{5.2}$$

onde:

$O_i(d^*)$ são as soluções não-dominadas para cada um dos objetivos;

Existem diferentes propostas para o valor de p (HWANG et al., 1980).

O método da programação de compromisso utiliza a forma:

$$\underset{d}{\text{Máx.}} \left[\sum_{i=1}^{o} \left(\frac{\mathbf{o}_i(d^*) - \mathbf{o}_i(d)}{\mathbf{o}_i(d^*)} \right)^p \right]^{1/p} \tag{5.3}$$

Esta fórmula já foi apresentada no capítulo 1, durante a análise de agregação de indicadores ambientais (operador raiz da soma das potencias). O desvio em relação a cada um dos objetivos pode ser visto como um indicador (ambiental ou não). Quanto maior for o valor de p utilizado, maior será a importância atribuída aos maiores desvios. Para $p = 1$, todos os desvios são igualmente considerados (operador adição), enquanto para $p = 2$, os desvios são ponderados proporcionalmente, com o maior desvio tendo o maior peso. A definição do valor de p está associada à resposta de perguntas do tipo: "em quanto o ar limpo compensa a água suja?".

A principal característica deste tipo de método é que depois de definida a forma matemática do critério a ser utilizado, o tomador de decisão não participa mais do processo. Entretanto, um risco nesta situação é a possibilidade de que a solução obtida seja considerada inaceitável pelo decisor.

5.3.2.2 Métodos com a informação de preferência fornecida a priori

Este grupo de métodos requer que o tomador de decisão forneça a informação sobre sua preferência antes que a solução do problema seja iniciada. A informação pode ser dada na forma cardinal ou mista (cardinal e ordinal).

No primeiro subgrupo, os mais utilizados são os métodos baseados em funções utilidade. Estes métodos sãosemelhantes ao método utilizado na economia, desenvolvido a partir da teoria do consumidor (KEENEY, 1992; VINCKE, 1992; KEENEY e RAIFFA, 1993). A função utilidade pode assumir diferentes formas, sendo a mais comum a forma aditiva. Um caso particular da forma aditiva largamente usado nas aplicações de otimização, é o do uso de pesos para indicar a importância relativa de cada objetivo. Matematicamente:

$$\underset{d}{Máx.}\left[\sum_{i=1}^{O} w_i O_i(d)\right] \qquad (5.4)$$

onde:

w_i é o peso utilizado para o objetivo O_i.

Este método, embora seja apresentado em algumas aplicações, não é indicado para problemas ambientais. Conforme definição da teoria da utilidade (VINCKE, 1992), para sua aplicação cada objetivo deve ser matematicamente independente dos outros objetivos. Como já apresentado anteriormente, várias substâncias contribuem para mais de uma categoria de impacto.

No segundo subgrupo, o método mais utilizado é o da programação de metas, que pode ser subdividido em programação linear, programação não-linear e programação inteira. Neste método, o tomador de decisão define um conjunto de metas para os objetivos que ele espera otimizar. A solução desejada é aquela que minimiza os desvios em relação às metas propostas. A formulação mais comum deste método requer que o tomador de decisão forneça, além das metas desejadas, uma classificação ordinal dos objetivos. Matematicamente:

$$
\begin{aligned}
&\underset{d}{Máx.} && [w_1 f_1(e^-, e^+), w_2 f_2(e^-, e^+), \ldots, w_o f_o(e^-, e^+)] \\
&\textit{sujeito a} && O_i(d) + e_i^- - e_i^+ = m_i, \quad i = 1,2,\ldots,o \\
& && r(d) + e_j^- - e_j^+ = m_j \quad j = 1,2,\ldots,r, \\
& && e_i^-, e_i^+ \geq 0 \\
& && e_i^- \times e_i^+ = 0
\end{aligned}
\tag{5.5}
$$

onde:

m_i é a meta desejada para o objetivo O_i;

e^- e e^+ são os desvios para menos e para mais, respectivamente, do objetivo O_i;

$f_i(e^-, e^+)$ são funções (normalmente lineares) das variáveis de desvio;

w_i são os pesos dos diversos objetivos colocados em ordem decrescente.

5.3.2.3 Métodos com a informação de preferência fornecida progressivamente

Estes métodos, também chamados de métodos interativos, assumem que o tomador de decisão não pode fornecer a priori a informação sobre a sua preferência, devido à complexidade do problema, mas pode fornecer decisão num nível mais baixo para a solução de um problema particular. O tomador de decisão não apenas informa sua preferência, mas também vai conhecendo melhor o problema, à medida que a solução evolui. Isto permite a modificação de seu juízo de preferência.

Como dependem de um processo interativo, os métodos deste grupo são desenvolvidos em uma seqüência de etapas onde, em cada etapa, o tomador de decisão fornece a informação parcial, de forma explícita (ZIONTS e WALLERIUS, 1976) ou implícita (BENAYON et al., 1971), sobre sua preferência.

As vantagens deste grupo de métodos são (HWANG et al., 1980):

- não há necessidade de informação a priori;
- é um processo de aprendizagem para o tomador de decisão;
- apenas informação sobre preferência local (parcial) é necessária; e,
- existem menos hipóteses restritivas em comparação aos outros métodos.

A principal desvantagem deste grupo de métodos é que o esforço exigido do tomador de decisão é muito maior (HWANG et al., 1980). Nenhuma aplicação deste grupo de métodos na área de processo químicos foi encontrada.

5.3.2.4 Métodos com a informação de preferência fornecida a posteriori

Os métodos deste grupo, também denominados métodos de geração de soluções não-dominadas, determinam o conjunto de soluções não-inferiores. O tomador de decisão pode então estabelecer a solução mais satisfatória, fazendo uma ponderação implícita entre os objetivos estabelecidos, possivelmente a partir de algum outro critério não-declarado ou não-quantificável.

Uma desvantagem deste grupo de métodos (HWANG et al., 1980) que limita a aplicação prática é que o número de soluções geradas pode ser muito grande, confundindo a definição do tomador de decisão.

Um dos métodos empregados é o método paramétrico. Este método supõe que a importância relativa de cada objetivo seja conhecida e constante. Neste caso, a solução desejada é obtida pela resolvendo o problema:

$$\begin{array}{l} \underset{d}{Máx.} \left[\sum_{i=1}^{O} w_i O_i(d) \right] \\ sujeito \quad d \in D \end{array} \tag{5.6}$$

onde:

$w_i \geq 0$ é o peso utilizado para o objetivo O_i.

Os pesos são normalmente normalizados de tal forma que:

$$\sum_{i=1}^{O} w_i = 1 \tag{5.7}$$

Embora a hipótese de função utilidade aditiva linear não seja facilmente satisfeita, o método pode ser usado para gerar o conjunto de soluções não-dominadas, variando os valores dos pesos w_i. Estes pesos não refletem a real importância relativa dos objetivos, mas são apenas parâmetros que são alterados para localizar os pontos de solução não-inferiores. Desta forma, este método pode ser visto como derivado do método da programação de metas (LIM, FLOQUET e JOULIA, 1999; ALEXANDER et al., 2000; LIM, FLOQUET e JOULIA, 1999).

Outro método importante deste grupo é o método ε-restrito. Neste método o problema definido pela equação 5.1 é convertido no problema definido de seguinte forma:

$$\begin{aligned} &\underset{d}{Máx.} && [O_1(d)] \\ &sujeito\ a && O_o(d) \geq \varepsilon_o \quad o = 2,3,\ldots,O \\ & && m(d) = 0, \\ & && r(d) \leq s, \\ & && d \in D \end{aligned} \tag{5.8}$$

Este método corresponde à otimização de um único objetivo, sendo os restantes transformados em restrições com um limite inferior igual a ε_o. Variando os valores de ε_o , é possível obter as soluções não-inferiores. Este método é um dos mais simples, entretanto quando o número de objetivos considerados é grande não é muito eficiente computacionalmente. Para problemas com dois objetivos é um método bastante razoável e fácil.

Um outro método que vem sendo usado na avaliação de processos químicos com a consideração ambiental é o *Processo de Hierarquia Analítica* (PHA), desenvolvido por Saaty (1980; 1991). Rigorosamente, este é um método de tomada de ***Decisão com Atributos Múltiplos*** (***DAM***), e baseia-se em três princípios. *decomposição*; *julgamentos comparativos* e *síntese das prioridades.* Os

critérios podem ser quantitativos ou qualitativos. Não há necessidade de haver uma escala numérica, pois a comparação entre as alternativas é feita de forma relativa.

5.3.3 APLICAÇÕES DE MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS ROTINEIROS

Algumas aplicações de otimização multiobjetivos a problemas de engenharia química têm sido propostas (LUYBEN e FLOUDAS, 1994; BHASKAR, GUPTA e RAY, 2000a; RAVI, GUPTA e RAY, 2000; RAJESH et al., 2000; YUEN, GUPTA e RAY, 2000; BHASKAR, GUPTA e RAY, 2001; RAJESH et al., 2001). Bhaskar, Gupta e Ray (2000b) apresentaram uma revisão destas aplicações. Entretanto, todas estas aplicações consideram apenas objetivos operacionais.

As aplicações para a minimização de rejeitos gerados que têm sido propostas variam desde "procedimentos sugeridos" até técnicas quantitativas envolvendo vários índices considerando diferentes aspectos de Impacto Ambiental.

Em um dos primeiros trabalhos sobre otimização multiobjetivos de processos químicos, considerando os aspectos ambientais, Ciric e Huchette (1993) utilizaram o método de aproximação seqüencial (MAS) para obter a curva de Pareto, para problemas de otimização discreta. O problema de otimização pode ser convertido em um problema de análise de sensibilidade, de forma estabelecer a partir do problema original a análise de sensibilidade do objetivo econômico em relação à variações nos valores do objetivo ambiental (CIRIC e HUCHETTE, 1993). Ciric e Jia (1994) reapresentaram a esta solução para problemas de otimização contínua.

Stefanis, Livingston e Pistikopoulos (1995) propuseram um Método para Minimização do Impacto Ambiental (MEIM), utilizando o conceito de ACV, com o impacto ambiental computado a partir de seis indicadores ambientais. Nesta aplicação foi feita a avaliação do grau de redução de cada indicador ambiental em relação aos custos de produção. Stefanis, Livingston e Pistikopoulos (1997)

aplicaram o mesmo método a bioprocessos em batelada, em particular ao processo de produção de derivados do leite.

Kniel, Delmarco e Petrie (1996) estudaram a produção de ácido nítrico, considerando objetivos econômicos e ambientais. Alexander et al. (2000) apresentaram a continuação do estudo anterior de produção do ácido nítrico. Para isto, o simulador HYSYS foi usado para gerar o balanço de massa do processo. Para a solução da otimização multiobjetivos foi utilizado método paramétrico (ou método de programação de metas).

Romero-Hernandez, Pistikopoulos e Livingston (1998) apresentaram uma avaliação das tecnologias de tratamento de efluentes líquidos baseada em objetivos econômicos e ambientais, estabelecendo um nível ótimo de redução de poluentes,

Dantus e High (1999) desenvolveram um método para minimizar o resíduo e reduzir o consumo de energia. O objetivo econômico era o VPL, incorporando custos de capital (investimento fixo) e de produção. Empregaram as técnicas de programação de compromisso e de recozimento simulado. Apresentaram, pela primeira vez, consideração da incerteza na otimização multiobjetivos. Gollapalli, Dantus e High (1999) incorporaram ao trabalho anterior um indicador de controlabilidade.

Lim, Floquet e Joulia (1999) apresentaram um método de otimização multiobjetivos utilizando o simulador ProSim nos processos de produção de cloreto de alila e metil etil cetona. Para a solução do problema empregaram uma combinação dos métodos de soma dos objetivos ponderados (paramétrico), ε-restrito e de investigação do espaço paramétrico (método de Steuer). Apresentaram uma análise de sensibilidade e elasticidade da curva de Pareto. Lim, Floquet e Joulia (2001) utilizaram uma combinação dos métodos de soma dos objetivos ponderados (paramétrico) e interseção do limite normal (DAS e DENNIS, 1998).

Steffens (1999) aplicou um método de síntese baseado em Enumeração Implícita a processos bioquímicos, em particular à produção de penicilina, usando indicadores baseados no método MEIM (STEFANIS, LIVINGSTON e

PISTIKOPOULOS, 1995; STEFANIS, LIVINGSTON e PISTIKOPOULOS, 1997) e no IPS (NARODOSLAWSKY e KROTSCHECK, 1995; KROTSCHECK e NARODOSLAWSKY, 1996).

Azapagic e Clift (1999a; 1999b) usaram um modelo de programação linear análise do processo de geração de produtos do boro.

A técnica de AHP (SHONNARD e HIEW, 2000; CHEN et al., 2002) usou o HYSYS. Chen, Badenschier e Shonnard (2002) estudaram a incerteza.

O algoritmo WAR foi aplicado na síntese de processos (FU et al., 2001) usando o simulador ASPEN e programação FORTRAN, através de um modelo estocástico.

Burgess and Brennan (2001) apresentaram uma análise de viabilidade do processo de hidrotratamento de óleo diesel visando a redução do conteúdo de enxofre, considerando aspectos econômicos e ambientais.

Outro trabalho (HERTWIG et al., 20002) usou o GAMS.

Kheawhom e Hirao (2002) apresentaram uma aplicação utilizando três objetivos. Neste estudo, é utilizado como indicador econômico um VPL simplificado. O indicador ambiental utilizado neste trabalho foi o Índice de Processo Sustentável - IPS (NARODOSLAWSKY e KROTSCHECK, 1995; KROTSCHECK e NARODOSLAWSKY, 1996). É utilizado também um indicador que mede a flexibilidade e operabilidade do processo. Foi utilizado o simulador HYSYS. Para a solução do problema de otimização multiobjetivos foi utilizado o método da interseção do limite normal (DAS e DENNIS, 1998).

Song et al. (2002) apresentaram uma aplicação de programação de produção de uma refinaria baseada em um modelo de Programação Mista Inteira Linear (PMIL). Empregaram como suporte computacional o software GAMS/CPFLEX. O objetivo econômico era o rendimento total, num horizonte de programação de 15 dias. Para o cálculo do impacto ambiental, utilizaram o método CST95 (JOLLIET e CRETTAZ, 1997), baseado no conceito da ACV. A solução do problema de otimização multiobjetivos foi obtida com o método ε-restrito.

5.3.4 PROCEDIMENTO DE DECISÃO COM OBJETIVOS MÚLTIPLOS

A consideração ambiental no projeto de um processo químico pode ser desenvolvida através de um procedimento estruturado da seguinte maneira:

- elaboração do modelo do sistema, envolvendo:
  - o modelo físico (a partir de balanços de massa e energia);
  - o modelo ambiental (a partir da avaliação do impacto); e,
  - o modelo econômico (a partir do fluxo de caixa);
- tomada de decisão, compreendendo:
  - a obtenção das alternativas de solução ótimas;
  - seleção da solução mais adequada.

Os modelos físico e ambiental já foram apresentados nos capítulos anteriores. O desenvolvimento do modelo econômico requer a definição de, pelo menos, um critério de rentabilidade econômica. Os principais critérios econômicos utilizados são o valor presente líquido, a taxa interna de retorno e o índice de lucratividade (GALESNE, FENSTERSEIFER e LAMB, 1999; MIRANDA, 1999; CASAROTTO FILHO e KOPITTKE, 2000). Outros critérios como, por exemplo, o lucro anualizado (CIRIC e HUCHETTE, 1993; CIRIC e JIA, 1994), são usados com bem menor freqüência. O uso de um critério econômico, embora tradicional no projeto de processo, ainda suscita alguma controvérsia (RUEGG, 1991; WEAVER, 1991; LEFLEY, 1997; GALESNE, FENSTERSEIFER e LAMB, 1999). O Valor Presente Líquido (VPL) é considerado um indicador de rentabilidade, enquanto a Taxa Interna de Retorno (TIR) é considerada um indicador de risco (GALESNE, FENSTERSEIFER e LAMB, 1999). O modelo desenvolvido calcula tanto o VPL quanto a TIR.

Outro aspecto a ser considerado são os valores atribuídos ao preço do produto e dos subprodutos. Se os subprodutos não são incluídos na receita, oportunidades de aumento da rentabilidade do projeto pela recuperação de

subprodutos são desconsideradas. Por outro lado, a inclusão de subprodutos na receita, pode provocar distorções na escala ótima de produto principal e acréscimo no consumo de utilidades (e, conseqüentemente, de recursos naturais), provocando aumento no impacto ambiental.

O procedimento apresentado acima foi implementado em módulos de acordo com a arquitetura apresentada na figura 5.3. Esta estrutura foi implementada utilizando o Microsoft Excel no gerenciamento e execução da maior parte dos cálculos.

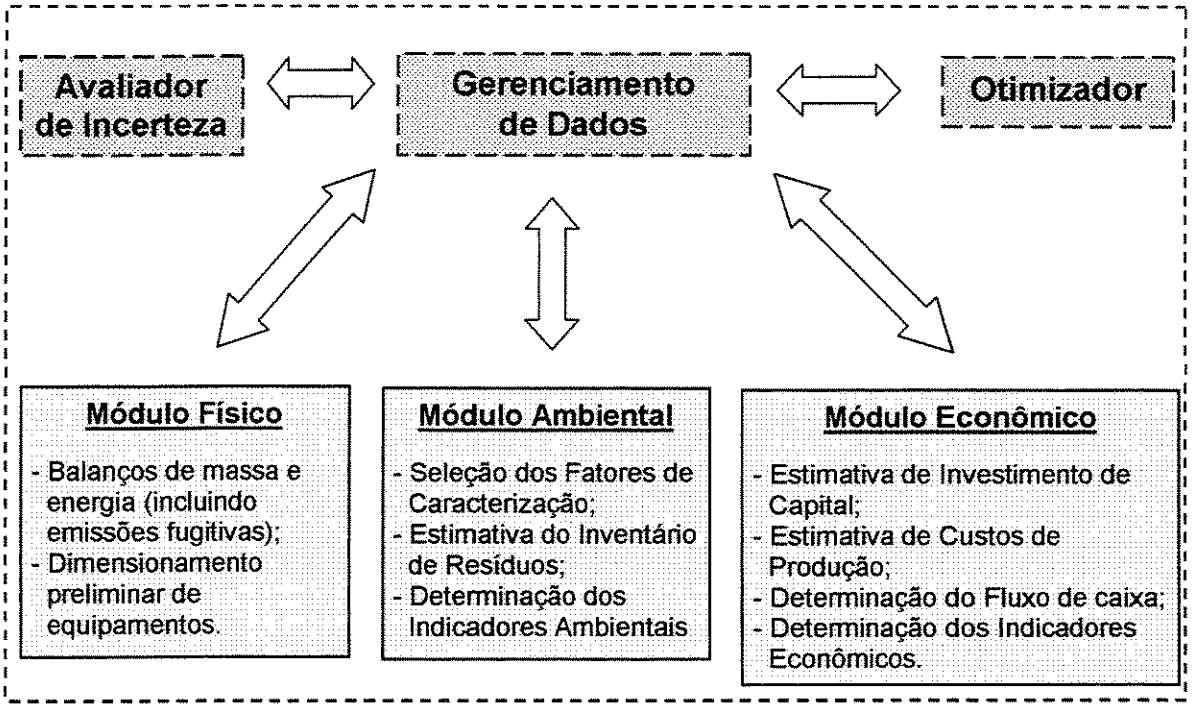


Figura 5.3 – Estrutura do método proposto

O módulo de **Gerenciamento de Dados** recebe os dados de entrada, definidos pelo usuário, e os transfere para os demais módulos. Além disto, faz a transferência de dados entre os módulos de cálculo.

O **Módulo Físico** realiza os balanços de massa e energia, para a determinação do Inventário de Resíduos. Além disto, faz o dimensionamento preliminar de equipamentos para a determinação do Investimento fixo. A construção dos modelos utilizados neste módulo pode obedecer a uma estratégia

evolutiva, ou seja, o estudo é iniciado com balanços de massa simples, realizados diretamente no Excel. À medida que o processo vai sendo conhecido em maior detalhe e o aprofundamento é justificado, modelos mais complexos podem ser incorporados. Uma alternativa é o desenvolvimento de rotinas em linguagem de programação, posteriormente ligadas ao Excel. Ou, conforme apresentado no caso estudado, um simulador de processos pode realizar cálculos de determinadas operações unitárias, reatores ou equipamentos.

O **Módulo Ambiental** recebe as informações do Inventário de Resíduos do processo e, opcionalmente, das etapas anteriores ao processo (para Análise do Ciclo de Vida). A partir do conhecimento das substâncias químicas componentes dos resíduos é feita a busca dos Fatores de Caracterização em um banco de dados (contendo, na atual versão, aproximadamente 180 compostos). Com estas informações é realizada a estimativa do Impacto Ambiental. Este módulo pode ser utilizado de forma independente, quando o objetivo é apenas a quantificação do impacto ambiental. Neste caso, o Inventário de Resíduos deve ser fornecido diretamente pelo usuário, na planilha mostrada.

O **Módulo Econômico** realiza, a partir dos valores dos parâmetros fornecidos pelo usuário, as estimativas do Investimento Fixo e dos custos de produção. Com estas informações, é montado o fluxo de caixa e calculado o conjunto de indicadores econômicos desejados.

O **Otimizador** é empregado na solução de problemas envolvendo a otimização considerando objetivos múltiplos. Também pode ser empregado na busca de condições de produção específicas, conforme mostrado no caso estudado, apresentado a seguir. O otimizador foi implementado utilizando diretamente um dos suplementos internos do Excel, o Solver. Esta ferramenta de otimização é baseada no algoritmo GRG2 (Gradiente Reduzido Genérico) e possui diferentes procedimentos de cálculo alternativos, configuráveis de acordo com a necessidade do usuário.

O **Avaliador de Incerteza** é utilizado em estudos estocásticos, onde os valores de determinados parâmetros são considerados incertos. Este avaliador foi implementado inicialmente com as funções do próprio Excel. A versão atual conta

com o auxílio de um suplemento externo: o programa Crystall Ball, que realiza toda a análise de incerteza.

A estrutura modular proposta mostrou-se bastante adequada. Cada módulo está organizado em mais de uma planilha, sendo que cada planilha fornece um conjunto de dados intermediários relevantes. Estes dados servem para verificar os cálculos do modelo, validar as hipóteses utilizadas e avaliar oportunidades de melhoria da solução em aspectos específicos do problema em consideração.

5.4 ESTUDO DE CASO

Nesta seção, será apresentado o método desenvolvido para a tomada de decisão com objetivos múltiplos, aplicado no estudo de uma unidade de produção do óxido de etileno, um dos produtos químicos intermediários produzidos em larga escala mundial.

O objetivo deste estudo de caso é, como no capítulo anterior, a avaliação dos procedimentos executados, em relação à necessidade, por parte do engenheiro de processo, de considerar os aspectos ambientais, sem descuidar dos aspectos econômicos. Embora não seja o responsável pela tomada de decisão final, é o engenheiro que deve apresentar as alternativas plenamente quantificadas. Novamente, a hipótese considerada é que o engenheiro de processo tem um conhecimento inicial muito reduzido sobre o processo. Com o desenvolvimento do projeto e, também ampliado pela utilização do método proposto, este conhecimento vai gradativamente sendo aprofundado. Com os dados obtidos é possível fazer uma avaliação das alternativas consideradas para o processo, em relação aos diferentes objetivos estabelecidos.

Para esta aplicação, foram utilizadas as planilhas no Microsoft Excel, cuja estrutura foi apresentada na seção anterior. A tela inicial desta implementação está apresentada na figura 5.4.

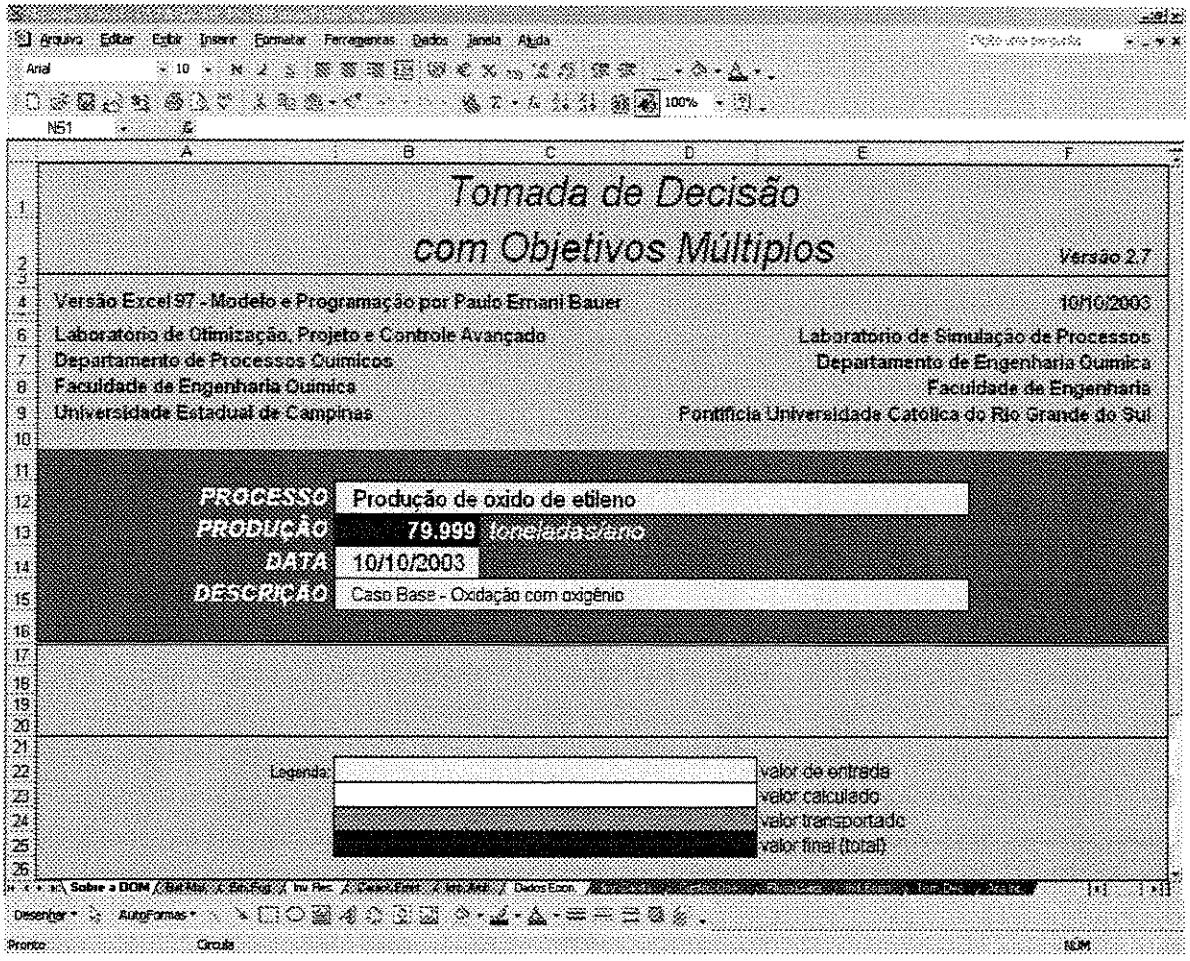


Figura 5.4 – Entrada da planilha de Tomada de Decisão com Objetivos Múltiplos

5.4.1 MÓDULO FÍSICO

Para o desenvolvimento do caso base, é importante a inclusão de todas as unidades que são fontes pontuais de qualquer corrente de resíduo do processo. Igualmente, devem ser incluídas as unidades que tem impacto econômico no processo.

O primeiro processo de produção do óxido de etileno utilizado foi a partir da cloridrina. Porém, atualmente este produto intermediário é produzido exclusivamente pela oxidação parcial do etileno, a partir da reação catalítica em fase gasosa:

$$C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4O \quad (5.10)$$

Esta reação é acompanhada pela reação secundária de oxidação completa do etileno:

$$C_2H_4 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O \quad (5.11)$$

O principal desafio para este processo é a obtenção de uma alta seletividade. Dependendo do catalisador e das condições operacionais, 20-30% do etileno é consumido na reação 5.11. Além destas reações, ainda ocorrem em muito menor escala, as reações de oxidação do óxido de etileno e de produção de acetaldeído e formaldeído:

$$C_2H_4O + 2\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O \quad (5.12)$$

$$C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3CHO \quad (5.13)$$

$$C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2\ CH_2O \quad (5.14)$$

O agente oxidante predominantemente utilizado é oxigênio puro. Plantas mais antigas ainda usam diretamente o ar como oxidante. A literatura (GANS e OZERO, 1976; OZERO e PROCELLI, 1984) apresenta o processo utilizando ar como tendo um impacto ambiental maior (considerando apenas o processo), um investimento ligeiramente maior e custos de produção ligeiramente menores.

Foi considerado como caso base o processo utilizando oxigênio, com a área de purificação do óxido de etileno composta de três colunas de separação. Este caso base está apresentado na figura 5.5.

As correntes de alimentação de oxigênio e de etileno são misturadas e, juntamente com a corrente reciclada, contendo o etileno não-reagido e outros compostos, formam a corrente que, após ser aquecida, é introduzida em um reator multitubular catalítico. Dependendo do processo, a fração de etileno na

alimentação do reator varia dentro da faixa 5-40% em volume. A fração de oxigênio varia na faixa 5-9%. Em algumas situações, é utilizado um diluente, por exemplo, CO_2 ou CH_4, para manter estas proporções. A temperatura do reator é controlada com a utilização de um sistema de refrigeração que gera vapor de alta pressão.

O gás produzido no reator passa em um trocador de calor, onde aquece a mistura de alimentação do reator e vai para uma coluna onde o óxido de etileno é absorvido em água, produzindo uma solução aquosa diluída. O gás lavado saindo pelo topo do absorvedor é enviado para a unidade de remoção do CO_2. Nesta unidade, o CO_2 é absorvido em uma coluna, com uma solução de carbonato de potássio quente, e posteriormente dessorvido em uma outra coluna com vapor. A solução de carbonato regenerada é reciclada para a coluna de absorção e CO_2 é descarregado na atmosfera.

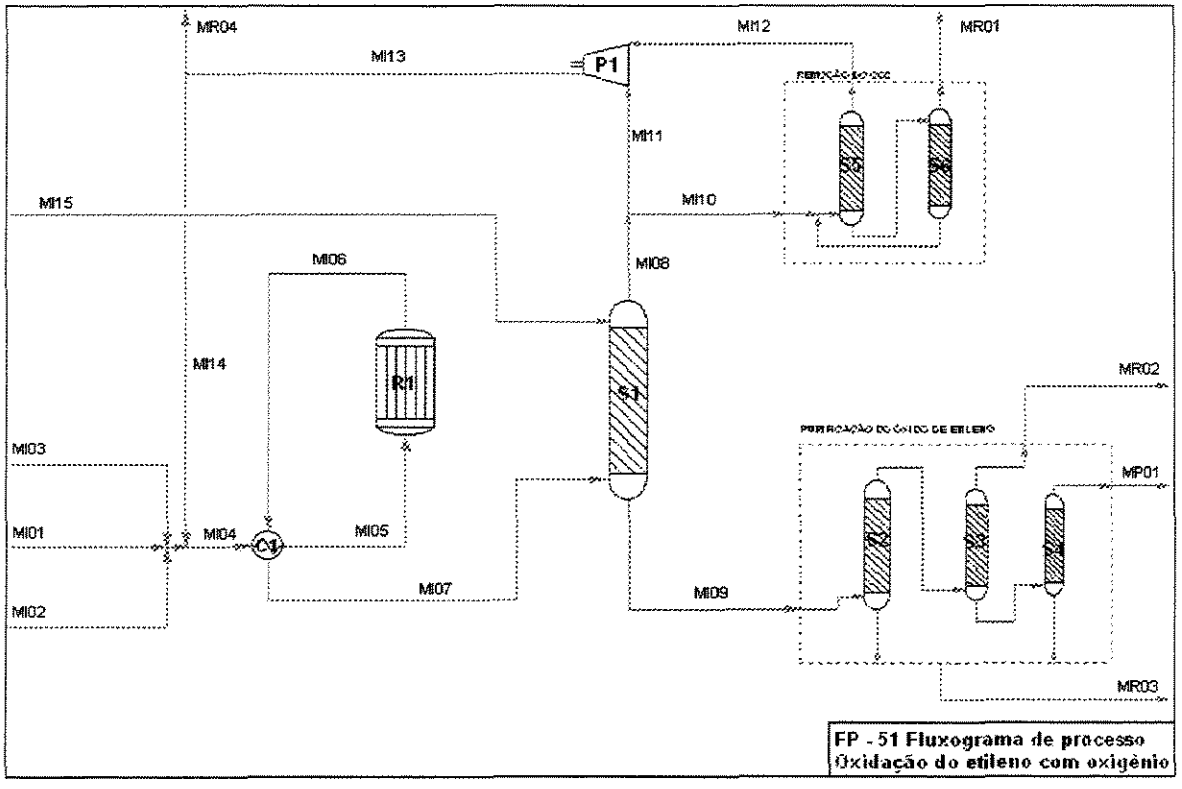


Figura 5.5 – Processo de produção do óxido de etileno com oxigênio

O balanço material foi obtido considerando as áreas de remoção de CO_2 e purificação de óxido de etileno como processos fechados (caixa preta). Para a remoção do CO_2 existem tecnologias disponíveis como, por exemplo, o processo Benfield. A purificação do óxido de etileno do caso base (três colunas) será comparada com a alternativa de uso de uma única coluna. As capacidades (vazões de entrada) dos principais equipamentos são usadas no módulo econômico para estimativa do investimento fixo, enquanto o consumo de utilidades é utilizado na estimativa dos custos de produção.

As figuras 5.6 e 5.7 apresentam o balanço material e a estimativa das emissões fugitivas para o caso base, respectivamente. A capacidade considerada foi de aproximadamente 80.000 toneladas/ano de óxido de etileno.

Balanço Material do Processo
Dados de entrada

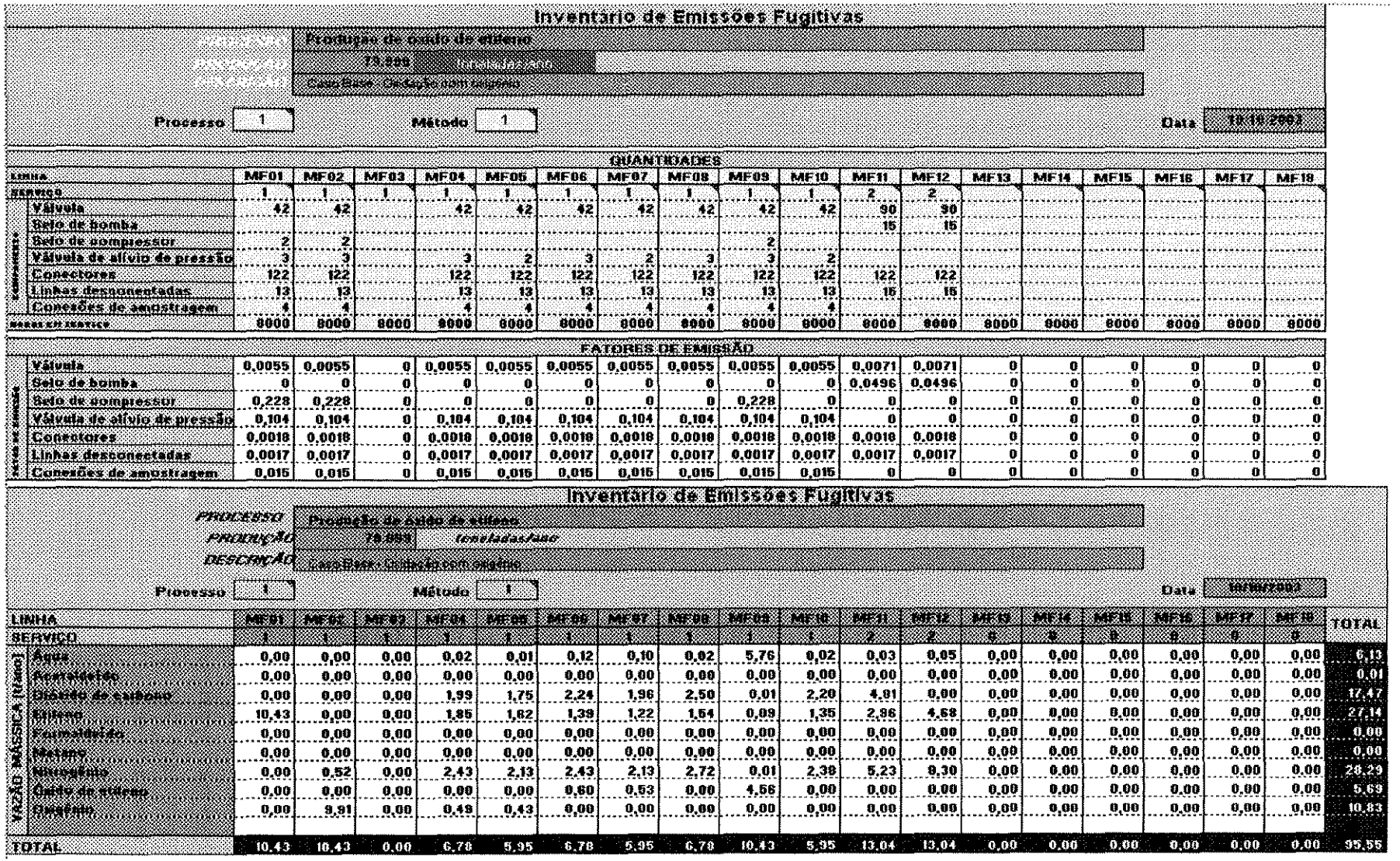
FRAÇÃO MÁSSICA	CORRENTE	ME01	ME02	ME03	ME04	MP01
	Água	0,00	0,00	0,00	100,00	1,00
	Acetaldeído	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dióxido de carbono	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Etileno	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Formaldeído	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metano	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
	Nitrogênio	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00
	Óxido de etileno	0,00	0,00	0,00	0,00	99,00
	Oxigênio	0,00	95,00	0,00	0,00	0,00

CALCULO	2
Conversão C_2H_4 (%)	25,0
Purga (%)	1,0
Perda C_2H_4O (%)	2,0
Excesso de H_2O (%)	10,0
Água arrastada (%)	2,0
By pass Rem. CO_2 (%)	90,0
Conversão C_2H_4O (%)	16,9
Concentração etileno (% vol)	30,8
Concentração oxigênio (% vol)	7,2
Alimentação (kg/h)	16814

	CORRENTE	MI01	MI02	MI03	MI04	MI05	MI06	MI07	MI08	MI09	MI10	MI11	MI12
	SERVIÇO	al.C2H4	al.O2	al.CH4	al.reat.	al.aq.	efl.reat.	al. abs.	lev.abs.	pes.abs.	al.CO2	by-pass	gás p.
	Temperatura (K)	298	298	580	580	298	398	348	298	20	298	318	348
	Pressão (kPa)	3500	101,33	86,33	71,33	10500	10470	10450	3500	0	10500	101,33	10450
VAZÃO MÁSSICA (kg/h)	Água	0,0	0,0	0,0	256,2	256,2	1.931,9	1.931,9	260,9	12.784,8	26,1	234,8	24,0
	Acetaldeído	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,7	9,7	0,0	9,7	0,0	0,0	0,0
	Dióxido de carbono	0,0	0,0	0,0	33.323,3	33.323,0	37.416,5	37.416,3	37.398,4	17,6	3.739,8	33.658,3	2,2
	Etileno	8.176,0	0,0	0,0	30.952,8	30.952,6	23.214,3	23.214,1	23.024,5	189,5	2.302,4	20.721,9	2.287,3
	Formaldeído	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0
	Metano	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Nitrogênio	0,0	431,9	0,0	40.625,3	40.625,0	40.624,7	40.624,4	40.605,2	18,9	4.060,5	36.544,4	4.056,8
	Óxido de etileno	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	10.103,6	10.103,5	1,0	10.102,4	0,1	0,9	0,0
	Oxigênio	0,0	8.205,9	0,0	8.204,6	8.204,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	TOTAL	8.176,0	8.637,8	0,0	113.363,2	113.362,4	113.304,9	113.304,0	101.290,0	23.127,0	10.128,9	91.160,3	6.370,3

	CORRENTE	MI13	MI14	MI15	MR01	MR02	MR03	MR04	MP01	MP02			
	SERVIÇO	gás e.	rec. c.	água	res.CO2	res.EO	H2O res.	purga	EO pr.	CO2 pr.			
	Temperatura (K)	298,0	398,0	348,0	418,0	0,0	398,0	348,0	348,0	0,0			
	Pressão (kPa)	101,3	10.470,0	10.450,0	0,0	10.470,0	0,0	0,0	10.450,0	0,0			
VAZÃO MÁSSICA (kg/h)	Água	258,8	256,2	14.021,5	361,1	0,0	12.684,1	2,6	100,0	2.541,5			
	Acetaldeído	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,7	0,0	0,0	0,0			
	Dióxido de carbono	33.659,9	33.323,3	0,0	10,3	17,6	0,0	336,6	0,0	3.727,0			
	Etileno	23.008,2	22.778,1	0,0	13,4	0,0	189,5	230,1	0,0	1,5			
	Formaldeído	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0			
	Metano	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0			
	Nitrogênio	40.599,5	40.193,5	0,0	3,4	18,9	0,0	406,0	0,0	0,0			
	Óxido de etileno	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	202,0	0,0	9.899,8	0,0			
	Oxigênio	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0			
	TOTAL	97.527,3	96.552,1	14.021,5	388,3	36,6	13.089,3	975,3	9.999,8	6.270,1			

Figura 5.6 – Balanço material do processo de produção do óxido de etileno com oxigênio



Inventário de Emissões Fugitivas

PROCESSO: Produção de óxido de etileno
PRODUÇÃO: 79.999 toneladas/ano
DESCRIÇÃO: Caso Base - Oxidação com oxigênio

Processo: 1 Método: 1 Data: 18/10/2003

QUANTIDADES

LINHA	MF01	MF02	MF03	MF04	MF05	MF06	MF07	MF08	MF09	MF10	MF11	MF12	MF13	MF14	MF15	MF16	MF17	MF18
SERVIÇO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2						
Válvula	42	42		42	42	42	42	42	42	42	90	90						
Selo de bomba											15	15						
Selo de compressor	2	2							2									
Válvula de alívio de pressão	3	3		3	2	3	2	3	3	2								
Conectores	122	122		122	122	122	122	122	122	122	122	122						
Linhas desconectadas	13	13		13	13	13	13	13	13	13	15	15						
Conexões de amostragem	4	4		4	4	4	4	4	4	4								
HORAS EM SERVIÇO	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000	8000

FATORES DE EMISSÃO

Válvula	0,0055	0,0055	0	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0071	0,0071	0	0	0	0	0	0
Selo de bomba	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0496	0,0496	0	0	0	0	0	0
Selo de compressor	0,228	0,228	0	0	0	0	0	0	0,228	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Válvula de alívio de pressão	0,104	0,104	0	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0,104	0	0	0	0	0	0	0	0
Conectores	0,0018	0,0018	0	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0	0	0	0	0	0
Linhas desconectadas	0,0017	0,0017	0	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0	0	0	0	0	0
Conexões de amostragem	0,015	0,015	0	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0	0	0	0	0	0	0	0

Inventário de Emissões Fugitivas

PROCESSO: Produção de óxido de etileno
PRODUÇÃO: 79.999 toneladas/ano
DESCRIÇÃO: Caso Base - Oxidação com oxigênio

Processo: 1 Método: 1 Data: 18/10/2003

VAZÃO MÁSSICA (kg/ano)

LINHA	MF01	MF02	MF03	MF04	MF05	MF06	MF07	MF08	MF09	MF10	MF11	MF12	MF13	MF14	MF15	MF16	MF17	MF18	TOTAL
SERVIÇO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	0	0	0	0	0	0	
Água	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,12	0,10	0,02	5,76	0,02	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,13
Acetaldeído	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Dióxido de carbono	0,00	0,00	0,00	1,99	1,75	2,24	1,96	2,50	0,01	2,20	4,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,47
Etileno	10,43	0,00	0,00	1,85	1,62	1,39	1,22	1,54	0,09	1,35	2,36	4,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,14
Formaldeído	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nitrogênio	0,00	0,52	0,00	2,43	2,13	2,43	2,13	2,72	0,01	2,38	5,23	9,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	28,29
Óxido de etileno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,53	0,00	4,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,69
Oxigênio	0,00	9,91	0,00	0,48	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,83
TOTAL	10,43	10,43	0,00	6,78	5,95	6,78	5,95	6,78	10,43	5,95	13,04	13,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	95,55

Figura 5.7 – Emissões fugitivas da produção do óxido de etileno com oxigênio

5.4.2 MÓDULO AMBIENTAL

O módulo ambiental está estruturado conforme apresentado no capítulo 3. Os dados sobre as correntes de resíduos são transferidos do módulo físico para a planilha Inventário de Resíduos, mostrada na figura 5.8, do módulo ambiental. Nesta mesma planilha, os dados sobre as emissões do ciclo de vida são informados.

Inventário de Resíduos

PROCESSO	Produção de óxido de etileno
PRODUÇÃO	79.999 toneladas/ano
DESCRIÇÃO	Caso Base - Oxidação com oxigênio
Data	10/10/2003

NOME	RESÍDUOS		
	EMISSÕES GASOSAS	EFLUENTES LÍQUIDOS	RESÍDUOS SÓLIDOS
Água	313,31	1.255,54	0,00
Acetaldeído	0,00	0,97	0,00
Dióxido de carbono	405,88	0,00	0,00
Etileno	9,70	18,76	0,00
Formaldeído	0,00	0,40	0,00
Metano	0,00	0,00	0,00
Nitrogênio	4,27	0,00	0,00
Óxido de etileno	0,12	20,20	0,00
Oxigênio	0,14	0,00	0,00
TOTAL	734,09	1.295,88	0,00

EMISSÕES GASOSAS DO CICLO DE VIDA

NOME	Etileno (kg / t etileno)	Energia Elétrica (kg / kWh)	Vapor (kg / t vapor)
Metano	5,80	0,20	1,27
Dióxido de carbono	1.200,00	41,70	270,00
Dióxido de enxofre	5,20	0,23	1,40
Dióxido de nitrogênio	6,40	0,22	1,40
Monóxido de carbono	0,38	0,00	0,00
TOTAL	1.212,48	42,15	272,80

Figura 5.8 – Inventário de Resíduos para o caso base

As figuras 5.9 e 5.10 apresentam as planilhas de Estimativa de Impacto Ambiental para o caso base deste processo.

Estimativa de Impacto Ambiental

PROCESSO: Produção de óxido de etileno
PRODUÇÃO: 79.990 toneladas / ano
DESCRIÇÃO: Caso Base - Oxidação com oxigênio
DATA: 16/10/2003
1 / 2

NOME	FÓRMULA	EMISSÕES AÉREAS							
		VAZÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		IMPACTOS GLOBAIS E REGIONAIS			
		t/ano	THU	ETA	ETT	MCG	RCO	ECA	EMN	FOF
Água	H2O	25.113								
Acetaldeído	C2H4O	0								5,79E+00
Dióxido de carbono	CO2	1.469.394				3,47E+09				
Etileno	C2H4	782	4,98E+05	1,12E-05	1,05E-06					7,82E+05
Formaldeído	CH2O	0	3,12E+00	3,10E+01	3,53E+00					1,95E+00
Metano	CH4	16.488				3,79E+08				9,89E+04
Nitrogênio	N2	341							1,43E+05	
Óxido de etileno	C2H4O	0	1,32E+08	9,26E+02	2,37E+01					
Oxigênio	O2	11								
Dióxido de enxofre	SO2	18.856	1,81E+05					2,26E+07		9,05E+05
Dióxido de nitrogênio	NO2	18.139	2,18E+07					9,07E+06	2,36E+06	5,08E+05
Monóxido de carbono	CO	58								1,57E+03
TOTAL		3.549.144	1,66E+08	9,57E+02	2,72E+01	3,85E+09		3,17E+07	2,50E+06	2,30E+06

Figura 5.9 – Estimativa do Impacto Ambiental para o caso base

Estimativa de Impacto Ambiental

PROCESSO: Produção de óxido de etileno
PRODUÇÃO: 79.990 toneladas / ano
DESCRIÇÃO: Caso Base - Oxidação com oxigênio
DATA: 16/10/2003
2 / 2

NOME	FÓRMULA	EFLUENTES LÍQUIDOS				RESÍDUOS SÓLIDOS			
		VAZÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE		VAZÃO	TOX. HUM.	ECOTOXICIDADE	
		t/ano	THU	ETA	ETT	t/ano	THU	ETA	ETT
Água	H2O	100.443,6							
Acetaldeído	C2H4O	77,7							
Dióxido de carbono	CO2								
Etileno	C2H4	1.506,8	9,81E+05	3,37E+04	1,69E-06				
Formaldeído	CH2O	32,3	1,20E+03	9,08E+06	5,04E+01				
Metano	CH4								
Nitrogênio	N2								
Óxido de etileno	C2H4O	1.816,9	1,85E+10	1,58E+07	2,84E+03				
Oxigênio	O2								
TOTAL		103.669,4	1,85E+10	2,49E+07	2,89E+03				

Figura 5.10 – Estimativa do Impacto Ambiental para o caso base (continuação)

A figura 5.11 apresenta os indicadores ambientais para o caso base.

RESUMO DOS INDICADORES AMBIENTAIS			
SIGLA	NOME	VALOR	UNIDADE
THT	TOXICIDADE HUMANA TOTAL	1,86E+10	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETA	ECOTOXICIDADE AQUÁTICA	2,49E+07	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
ETT	ECOTOXICIDADE TERRESTRE	2,92E+03	kg 1,4 diclorobenzeno/ ano
MCG	MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL	3,85E+09	kg CO_2/ ano
RCO	REDUÇÃO DA CAMADA DE OZONIO		kg CFC-11/ ano
ECA	EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES	3,17E+07	kg SO_2/ ano
EMN	EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES	2,50E+06	kg PO_4/ ano
FOF	FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	2,30E+06	kg C_2H_4/ ano

Figura 5.11 – Resumo dos indicadores ambientais para o caso base

5.4.3 MÓDULO ECONÔMICO

O módulo econômico é dividido nas seguintes etapas:

1) Estimativa do Investimento de Capital;

2) Estimativa dos Custos Operacionais;

3) Determinação do Fluxo de Caixa; e,

4) Determinação dos Indicadores Econômicos.

A entrada de dados para este módulo é feita em uma única planilha, porém divididos conforme a etapa de cálculo. Cada uma destas etapas pode ser usada independentemente, caso desejado.

5.4.3.1 Estimativa do Investimento de Capital

O Investimento de Capital é formado pelo Investimento Fixo, que é o valor necessário para a compra e instalação dos equipamentos, e pelo Capital de Giro, que é o valor inicial necessário para a operação da planta (BAUER, 1978).

O Investimento Fixo pode ser subdividido em Imobilizações Técnicas e Imobilizações Financeiras. As Imobilizações Técnicas compreendem os custos de instalação, tais como despesas preparatórias, despesas com incorporação e administração, terrenos e melhorias, obras civis, despesas com tecnologia e projetos de engenharia, equipamentos e materiais, supervisão e inspeção, e montagem e pré-operação (BAUER, 1978).

O custo das Imobilizações Técnicas pode ser obtido através de diferentes tipos de estimativas, dependendo da precisão desejada (GERRARD, 2000; PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003).

Neste trabalho, o custo de cada unidade de processo, ou unidade auxiliar, é estimado a partir de informações de investimentos em plantas equivalente, pela aplicação de equações de transposição. A primeira transposição é a transposição de escala obtida pela equação

$$ID = IB \times \left(\frac{QD}{QB} \right)^{M} \qquad (5.15)$$

onde:

ID é o custo instalado internacional de uma determinada unidade com a capacidade QD;

IB é o custo instalado internacional conhecido da mesma unidade com a capacidade QB; e,

M é o coeficiente exponencial de economia de escala.

A segunda forma de transposição é a transposição temporal obtida pela aplicação de índices de atualização, de acordo com a equação

$$ID1 = ID0 \times \left(\frac{A1}{A0} \right) \tag{5.16}$$

onde:

ID1 é o custo instalado internacional na época desejada;

ID0 é o custo instalado internacional conhecido para uma planta com a mesma capacidade, em uma época base; e,

A0 é o índice de custo na época base; e,

A1 é o índice de custo na época desejada.

Finalmente, a última forma de transposição é a transposição geográfica, onde a partir da aplicação de um fator de nacionalização o investimento internacional é convertido em um investimento nacional equivalente (normalmente entre 1,5 e 2,5). Na transposição geográfica, é necessária estimativa do índice de nacionalização do equipamento, que é o percentual do investimento, efetuado no país, que deve sofrer a transposição, de acordo com a equação

$$IN = FN \times IN \times ID \tag{5.17}$$

onde:

IN é o custo instalado nacional;

FN é o fator de nacionalização, acional conhecido para uma planta com a mesma capacidade, em uma época base; e,

A0 é o índice de custo na época base; e,

A1 é o índice de custo na época desejada.

Para a estimativa do Investimento de capital, são necessários valores para diversos parâmetros, agrupados na tela de entrada de dados apresentada na figura 5.12.

DADOS DE ENTRADA		
INVESTIMENTO FIXO	Tempo de implantação (anos)	3
	Tempo de operação (anos)	10
	Operação anual (horas)	8.000
	Fator de operação no primeiro ano (% da capacidade nominal)	70
	Fator de operação no segundo ano (% da capacidade nominal)	90
	Investimento de capital no exterior (R$ 1.000)	221.807
	Investimento de capital no país (R$ 1.000)	116.693
	Investimento de capital no primeiro ano (%)	25
	Investimento de capital no segundo ano (%)	45
	Investimento de capital no terceiro ano (%)	30
	Relação entre os preços nacionais e internacionais	2.0
	Fração financiamento externo (%)	100
	Juros financiamento externo (%)	8.0
	Carência financiamento externo (anos)	2
	Amortização financiamento externo (anos)	8
	Comissão financiamento externo (%)	2,5
	Fração financiamento nacional (%)	60
	Juros financiamento nacional (%)	15,0
	Carência financiamento nacional (anos)	2
	Amortização financiamento nacional (anos)	8
	Comissão financiamento interno (%)	2,5
	Valor residual do Investimento Fixo (%)	4
	Fretes e seguros (% de acrescimo)	36
	Equipamento importado (%)	80
	Taxa cambial (R$/US$)	3.00
	Supervisão e inspeção (% do CUSTO INSTALADO TOTAL)	0,75
	Treinamento de pessoal (% do CUSTO INSTALADO NO EXTERIOR)	0,30
	Capital de giro (% do CUSTO INSTALADO TOTAL)	3.0

Figura 5.12 – Entrada de dados para a estimativa do investimento de capital

Os custos de Supervisão e Inspeção e Treinamento de Pessoal foram estimados como percentuais do custo instalado total.

As Imobilizações Financeiras compreendem as despesas com juros, taxas e comissões, incorridos durante o período de implantação do projeto, como resultado dos investimentos contratados (BAUER, 1978). Este cálculo é executado durante a montagem do fluxo de caixa do projeto.

O Capital de Giro é obtido pela diferença entre o ativo circulante e o exigível em curto prazo. Para efeito de simplificação, o modelo estima o Capital de Giro como um percentual do custo total instalado, sendo desembolsado integralmente no início da operação da planta. O modelo prevê a recuperação integral do Capital de Giro ao final da vida útil da planta.

A figura 5.13 apresenta a estimativa do Investimento de Capital para o caso base.

INVESTIMENTO DE CAPITAL
PRODUÇÃO DE 79.999 t / ano

DISCRIMINAÇÃO	PARCELA NO EXTERIOR		PARCELA NO PAIS	TOTAL
ÁREAS DE PROCESSO	US$ 1.000	R$ 1.000	R$ 1.000	R$ 1.000
REATORES e VASOS	5.812	17.437	4.359	21.797
COLUNAS	3.541	10.622	2.656	13.278
TROCADORES	14.702	44.105	11.026	55.132
COMPRESSORES	23.414	70.242	17.561	87.803
BOMBAS	4.122	12.367	3.092	15.459
TANQUES	4.568	13.704	3.426	17.130
OUTROS	4.778	14.333	3.583	17.916
UNIDADES AUXILIARES	12.230	36.691	9.173	45.863
CUSTO INSTALADO TOTAL	73.167	219.502	54.875	274.377
SUPERVISÃO E INSPEÇÃO	549	1.646	60.171	61.817
TREINAMENTO DE PESSOAL	220	659	0	659
CAPITAL DE GIRO	0	0	1.646	1.646
CUSTO TOTAL DA PLANTA	73.936	221.807	116.693	338.499

Figura 5.13 – Investimento de Capital para o caso base

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

5.4.3.2 Estimativa dos Custos Operacionais

A tela de entrada de dados, para a estimativa dos custos operacionais, está apresentada na figura 5.14.

Os custos operacionais normalmente são divididos em custos de produção e despesas gerais. Os custos de produção ocorrem durante a fabricação do produto como, por exemplo, custos de matérias-primas e de manutenção. As despesas gerais ocorrem após a fabricação como, por exemplo, despesas com vendas e impostos sobre receita.

DADOS DE ENTRADA		
CUSTOS OPERACIONAIS	Preço do óxido de etileno (sem impostos proporcionais) (R$/t)	2.352
	Preço do etileno (R$/t)	1.650
	Preço do oxigênio (R$/t)	79,29
	Preço da água (R$/t)	7,62
	Preço do vapor (R$/t)	21,93
	Preço da energia elétrica (R$/kWh)	0,18
	Preço do gás combustível (R$/GJ)	9,00
	Comissão de vendas (% da Receita Operacional)	2
	Salário médio anual (R$ / mês)	2.500
	Quantidade de funcionários de operação	24
	Quantidade de funcionários de manutenção	6
	Encargos sociais (% do salário mensal)	80
	Peças sobressalentes (% do CUSTO INSTALADO TOTAL)	2
	Manutenção anual (% do CUSTO INSTALADO TOTAL)	2
	Taxas e seguros (% do CUSTO INSTALADO TOTAL)	2
	Despesas gerais de administração (% da Mão-de-obra de operação)	70
	Despesas gerais de operação (% da Mão-de-obra de operação)	30
	Despesas gerais de manutenção (% da Mão-de-obra de operação)	30
	Depreciação do investimento fixo (anos)	10
	Depreciação de Obras civis (anos)	25
	Alíquota IRPJ (%)	15,0
	Alíquota IRPJ adicional acima de R$ 20.000 mensais (%)	10,0
	Contribuição Social (% do LUCRO BRUTO)	3,0

Figura 5.14 – Entrada de dados para a estimativa dos custos operacionais

As despesas gerais normalmente são divididas em despesas fixas e despesas variáveis. Os custo de produção, por sua vez, são divididos em custos diretos (variáveis com o nível de produção) e indiretos (na maioria dos casos, podem ser considerados fixos). Para efeitos de simplificação do cálculo, tanto os custos de produção quanto as despesas gerais foram divididos em fixos e variáveis com o nível de produção.

Os custos de produção variáveis compreendem as matérias-primas, utilidades e crédito eventual para subprodutos. Os custos de produção fixos envolvem mão-de-obra, manutenção e taxas e seguros.

A figura 5.15 apresenta a estimativa de Custos Operacionais para o caso base.

CUSTOS OPERACIONAIS PRODUÇÃO DE 79.999 t / ano						
		UNIDADE	CUSTO UNITÁRIO (R$ UNIDADE)	COEFICIENTE TÉCNICO	CUSTO POR UNIDADE DE PRODUTO (R$ / t)	CUSTO ANUAL (R$ 1.000)
CUSTOS E DESPESAS VARIÁVEIS	MATÉRIAS-PRIMAS					113.402
	etileno	t	1.650,00	0,82	1.349,06	107.923
	oxigenio	t	79,29	0,86	68,49	5.479
	UTILIDADES					8.258
	água	t	7,62	1,50	11,43	914
	vapor	t	21,99	0,00	0,00	0
	eletricidade	kWh	0,18	510,00	91,80	7.344
	água bruta	t		1,00	0,00	0
	CRÉDITO PARA SUBPRODUTOS					(2.632)
	gás combustível	GJ	(9,00)	0,00	0,00	0
	vapor	GJ	(21,93)	1,50	(32,90)	(2.632)
	DESPESAS GERAIS VARIÁVEIS					3.763
	Vendas				47,04	3.763
TOTAL DOS CUSTOS E DESPESAS VARIÁVEIS						124.292
CUSTOS E DESPESAS FIXOS	MÃO-DE-OBRA					1.620
	operação				16,20	1.296
	manutenção				4,05	324
	MANUTENÇÃO					10.975
	peças sobressalentes				68,60	5.488
	manutenção anual				68,60	5.488
	TAXAS E SEGUROS				68,60	5.488
	DESPESAS GERAIS FIXAS					1.393
	administração				11,34	907
	operação				4,86	389
	manutenção				1,22	97
TOTAL DOS CUSTOS E DESPESAS FIXOS						19.476
TOTAL DOS CUSTOS OPERACIONAIS						143.768

Figura 5.15 – Custos operacionais para o caso base

Nesta figura, é possível verificar que o etileno é a principal parcela dos custos operacionais (cerca de 70%).

5.4.3.3 Determinação do Fluxo de Caixa

O fluxo de caixa representa a situação econômica de um empreendimento ao longo do tempo de vida deste empreendimento. O modelo utilizado para a determinação deste fluxo de caixa considera algumas simplificações. As principais simplificações são (MIRANDA, 1999):

- os períodos (anuais) são considerados pontuais, isto é, as despesas e receitas ocorrem simultaneamente;
- a capitalização do investimento é discreta, ou seja, ocorre uma vez a cada período.

O modelo utilizado prevê financiamentos tanto para o investimento externo quanto para o investimento nacional. A figura 5.16 apresenta o fluxo de caixa para o caso base.

FLUXO DE CAIXA														
PRODUÇÃO DE [illegible] t/ano									EM R$ 1.000.000					
ANO / ITEM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
INVESTIMENTO FIXO	(84,6)	(152,3)	(101,5)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,5	0,0
CAPITAL DE GIRO	0,0	0,0	(1,6)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0
FINANCIAMENTO EXTERNO	54,3	97,8	65,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FINANCIAMENTO NACIONAL	17,1	30,7	20,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
INVESTIMENTO TOTAL	(13,2)	(23,8)	(17,5)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,2	0,0
INVESTIMENTO ACUMULADO	(13,2)	(37,0)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(54,5)	(39,3)	0,0
RECEITA OPERACIONAL	0,0	0,0	0,0	131,7	169,3	188,2	188,2	188,2	188,2	188,2	188,2	188,2	188,2	0,0
CUSTOS VARIÁVEIS	0,0	0,0	0,0	(87,0)	(111,9)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	(124,3)	0,0
CUSTOS FIXOS	0,0	0,0	0,0	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	(19,5)	0,0
DEPRECIAÇÃO	0,0	0,0	0,0	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	(33,8)	0,0
DESPESAS FINANC. EXTERNO	0,0	(4,4)	(11,9)	(15,6)	(13,4)	(11,2)	(9,0)	(6,8)	(4,6)	(1,3)	0,0	0,0	0,0	0,0
DESPESAS FINANC. NACIONAL	0,0	(2,6)	(7,0)	(9,3)	(7,9)	(6,6)	(5,3)	(4,0)	(2,4)	(0,8)	0,0	0,0	0,0	0,0
LUCRO BRUTO	0,0	0,0	0,0	(8,6)	4,2	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	0,0
CONTRIBUIÇÃO SOCIAL	0,0	0,0	0,0	4,0	5,1	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	0,0
LUCRO LÍQUIDO	0,0	0,0	0,0	(4,7)	9,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	0,0
IMPOSTO DE RENDA (IR)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	(1,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)
LUCRO APÓS O IR	0,0	0,0	0,0	(4,7)	9,2	14,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	(2,4)
AMORTIZAÇÃO FINANC. EXTERNO	0,0	0,0	0,0	(6,9)	(19,4)	(27,7)	(27,7)	(27,7)	(27,7)	(27,7)	(27,7)	(20,8)	(8,3)	0,0
AMORTIZAÇÃO FINANC. NACIONAL	0,0	0,0	0,0	(2,2)	(6,1)	(8,8)	(8,8)	(8,8)	(8,8)	(8,8)	(8,8)	(6,6)	(2,6)	0,0
CAIXA GERADO	(13,2)	(23,8)	(17,5)	20,1	17,5	12,2	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	20,2	51,8	(2,4)
CAIXA ACUMULADO	(13,2)	(37,0)	(54,5)	(34,4)	(16,9)	(4,7)	6,4	17,6	28,7	39,8	50,9	71,2	102,8	68,7

Figura 5.16 – Fluxo de Caixa para o caso base

A figura 5.17 apresenta de forma gráfica o caixa acumulado.

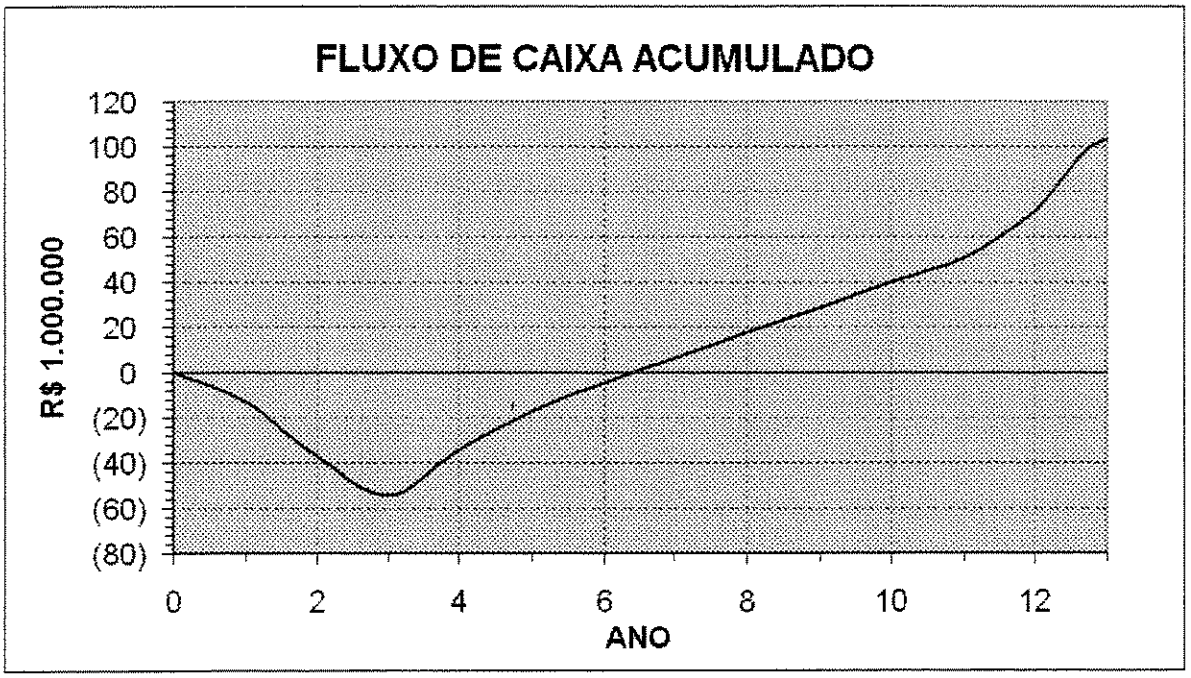


Figura 5.17 – Caixa acumulado para o caso base

5.4.3.4 Determinação dos Indicadores Econômicos

Os índices econômicos utilizados na avaliação de um empreendimento industrial são baseados no caixa gerado. O Valor Presente líquido (VPL) é a soma dos valores de caixa gerada anuais descontados a uma determinada taxa. A Taxa Interna de Retorno (TIR) é a taxa que anula o Valor Presente Líquido. A figura 5.18 apresenta o cálculo destes dois índices.

RESUMO DOS INDICADORES ECONÔMICOS				
SIGLA	NOME	TAXA	VALOR	UNIDADE
VPL	VALOR PRESENTE LIQUIDO	16,50%	8.473	R$ 1.000
TIR	TAXA INTERNA DE RETORNO		20,73	%

Figura 5.18 – Indicadores Econômicos para o caso base

5.4.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

5.4.4.1 Obtenção e organização de informações

Uma vez definida a estrutura para o modelo, pode ser estabelecido o procedimento para obtenção e organização de informações com vistas à tomada de decisão com objetivos múltiplos. Este procedimento requer várias definições, envolvendo a seguinte seqüência de etapas:

a) Definição da função-objetivo (no Excel, célula de destino):

Inicialmente, para adquirir um maior conhecimento sobre o processo, foi definida uma função-objetivo exclusivamente baseada em um critério físico: a otimização (minimização) de uma determinada corrente.

Posteriormente, foram utilizadas funções-objetivo caracterizando critérios ambientais de forma individualizada. Também os critérios econômicos (Valor Presente Líquido e Taxa Interna de Retorno) foram avaliados com funções-objetivos individuais.

Finalmente, foram consideradas funções-objetivos contendo objetivos múltiplos.

b) Definição das variáveis de decisão (no Excel, células variáveis):

A perfeita definição das variáveis de processo (otimização) depende da experiência prévia do engenheiro e das informações obtidas sobre o processo em estudo.

No presente modelo, foram detectadas como as variáveis mais representativas:

1) A conversão no reator de oxidação (R1);

2) A fração de purga (relação entre as correntes MR04 e MI13);

3) A fração de by-pass da unidade de remoção de CO_2 (relação entre as correntes MI11 e MI08).

Além destas variáveis de decisão, ainda são definidas como variáveis de projeto as vazões de alimentação de etileno e de oxigênio (correntes MI01 e MI02, respectivamente), para a obtenção de uma determinada capacidade de produção de óxido de etileno.

c) Definição das restrições do modelo:

Igualmente a definição das restrições do modelo está condicionada ao nível de conhecimento prévio do problema. Estas restrições correspondem aos limites impostos às variáveis de decisão e a outros parâmetros de projeto.

As principais restrições utilizadas no modelo físico foram:

1) Para a conversão no reator: 0,1 < conversão < 0,9;

2) Para a fração de purga: 0,001 < purga < 0,1;

3) Para a fração de by-pass: 0,40 < by-pass < 0,95.

Além destas restrições para as variáveis de projeto, outras restrições são utilizadas para considerar a segurança do processo, relacionadas com os limites de explosividade (LANDAU e OZERO, 1984; KROSCHWITZ e GRANT, 1995), que são:

1) Fração molar de oxigênio na alimentação do reator: $0,05 < O_2 < 0,09$;

2) Fração molar de etileno na alimentação do reator: $0,15 < C_2H_4 < 0,40$.

Outra restrição foi usada para estabelecer a capacidade de produção da planta, definida como sendo de 10.000 kg/h de óxido de etileno (crrespondendo a uma planta de 80.000 t/ano). Com relação a este valor, foi verificado que restrições do tipo *igualdade* exigem um tempo de cálculo bem maior. Desta forma, esta restrição foi substituída por duas desigualdades (< e >), sendo o valor adotado: 9.990 < produção de óxido de etileno < 10.010. Para outras restrições deste tipo foi adotado igual procedimento.

Com estas definições foi possível a obtenção de dados, inicialmente para objetivos individualizados e, posteriormente, para objetivos múltiplos.

5.4.4.2 Interpretação de resultados

Inicialmente, foram calculados os valores ótimos para cada um dos indicadores utilizados, de forma individualizada. Estes valores, destacados nas células azuis, estão apresentados na figura 5.19.

CONVERSÃO NO REATOR (%)	24,22	16,53	16,53	16,53	24,37
FRAÇÃO DE PURGA (%)	1,00	0,29	0,29	0,29	3,47
FRAÇÃO DE BY-PASS (%)	40,00	95,00	95,00	95,00	95,00
VAZÃO DE ETILENO (kg/h)	8.253,2	8.000,0	8.000,0	8.000,0	8.755,1
VAZÃO DE OXIGÊNIO (kg/h)	8.620,4	8.464,8	8.464,8	8.464,8	8.622,0
ALIMENTAÇÃO DO REATOR (kg/h)	81.611	262.028	262.028	262.028	96.909
TOXICIDADE HUMANA TOTAL (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	1,8507E+10	1,8550E+10	1,8550E+10	1,8550E+10	1,8561E+10
ECOTOXICIDADE AQUÁTICA (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	2,4918E+07	2,4917E+07	2,4917E+07	2,4917E+07	2,4918E+07
ECOTOXICIDADE TERRESTRE (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	2,8150E+03	2,9032E+03	2,9032E+03	2,9032E+03	2,9056E+03
MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL (kg CO_2/ ano)	3,8447E+09	3,8395E+09	3,8395E+09	3,8395E+09	3,8374E+09
EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES (kg SO_2/ ano)	3,1663E+07	3,1644E+07	3,1644E+07	3,1644E+07	3,1701E+07
EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES (kg PO_4/ ano)	2,4964E+06	2,4521E+06	2,4521E+06	2,4521E+06	2,4296E+06
FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS (kg C_2H_4/ ano)	2,2933E+06	1,6327E+06	1,6327E+06	1,6327E+06	1,6093E+06
VALOR PRESENTE LÍQUIDO (R$ 1.000)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
TAXA INTERNA DE RETORNO (%)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
CONVERSÃO NO REATOR (%)	16,53	24,37	24,94	41,56	41,43
FRAÇÃO DE PURGA (%)	0,29	3,47	1,02	0,73	0,73
FRAÇÃO DE BY-PASS (%)	95,00	95,00	95,00	42,60	41,98
VAZÃO DE ETILENO (kg/h)	8.000,0	8.755,1	8.166,3	8.094,8	8.095,3
VAZÃO DE OXIGÊNIO (kg/h)	8.464,8	8.622,0	8.628,9	8.785,4	8.783,4
ALIMENTAÇÃO DO REATOR (kg/h)	262.028	96.909	143.437	83.262	83.258
TOXICIDADE HUMANA TOTAL (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	1,8550E+10	1,8561E+10	1,8555E+10	1,8541E+10	1,8542E+10
ECOTOXICIDADE AQUÁTICA (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	2,4917E+07	2,4918E+07	2,4918E+07	2,4968E+07	2,4968E+07
ECOTOXICIDADE TERRESTRE (kg 1,4 $C_6H_4Cl_2$/ ano)	2,9032E+03	2,9056E+03	2,9044E+03	2,9203E+03	2,9204E+03
MUDANÇA CLIMÁTICA GLOBAL (kg CO_2/ ano)	3,8395E+09	3,8374E+09	3,8387E+09	3,8516E+09	3,8516E+09
EMISSÃO DE COMPOSTOS ACIDIFICANTES (kg SO_2/ ano)	3,1644E+07	3,1701E+07	3,1656E+07	3,1713E+07	3,1713E+07
EUTROFIZAÇÃO POR MACRONUTRIENTES (kg PO_4/ ano)	2,4521E+06	2,4286E+06	2,4339E+06	2,5276E+06	2,5284E+06
FORMAÇÃO DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS (kg C_2H_4/ ano)	1,6327E+06	1,6093E+06	1,5961E+06	1,5564E+06	1,5617E+06
VALOR PRESENTE LÍQUIDO (R$ 1.000)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	18.452	[illegible]
TAXA INTERNA DE RETORNO (%)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	25,70

Figura 5.19 – Valores ótimos para cada um dos indicadores considerados

O primeiro tipo de avaliação foi feito considerando apenas o balanço de massa. Como o etileno representa cerca de 70% dos custos de produção, a primeira função-objetivo utilizada foi a vazão de alimentação do processo (corrente **MI01** da figura 5.5). Este cálculo gerou uma corrente de reciclo extremamente alta,

com baixas emissões. Esta alternativa acarreta um investimento fixo também muito alto, embora com baixo impacto ambiental. A utilização do reciclo como função-objetivo gera o problema inverso, um investimento fixo baixo, mas com alto consumo de matéria-prima e impacto ambiental alto. A função-objetivo "física" mais indicada é a vazão de alimentação do reator, englobando as correntes anteriores (segunda coluna da figura 5.19). Como os pesos usados são iguais (soma simples) e a corrente de reciclo representa 4/5 da alimentação do reator, para uma mesma variação percentual, o reciclo terá uma influência maior na função-objetivo.

Posteriormente, foram determinados os valores ótimos para os indicadores ambientais e econômicos, conforme mostrados na figura 5.19. Foram também determinados os "piores" valores para cada indicador (valores máximos para os indicadores ambientais e valores mínimos para os indicadores econômicos). A análise de todos estes dados permite as seguintes constatações:

- Os indicadores de toxicidade humana, ecotoxicidade aquática, ecotoxicidade terrestre, e compostos acidificantes apresentam o mesmo ponto de ótimo. Isto permite o uso de um destes indicadores para representar este grupo.
- Igualmente, os indicadores de mudança climática global e eutrofização por macronutrientes apresentam os mesmos pontos mínimo e máximo.
- Finalmente, os indicadores econômicos apresentam o mesmo padrão de comportamente e praticamente o mesmo ponto ótimo.

A primeira função-objetivo utilizando objetivos múltiplos foi baseada em um critério global, onde era minimizada a soma dos quadrados das diferenças de cada objetivo em relação à solução ótima individual. A solução final obtida apresentou um resultado intermediário de difícil justificativa. Como os valores foram calculados sem nenhuma informação adicional, a conveniência desta solução é de difícil argumentação.

Em seguida, foram usados os métodos de geração de soluções não-dominadas. Mais precisamente, foram avaliados o método paramétrico (ponderado) e o método ε-restrito.

O método paramétrico transforma o problema original em um problema com objetivo único, pelo estabelecimento de um fator de ponderação para cada objetivo, e fornece uma série de soluções não-dominadas a partir da variação destes pesos. Devido à correlação linear existente entre objetivos, especialmente entre os indicadores ambientais, a medida que o número de objetivos considerados aumenta também aumenta a ineficiência deste método. Igualmente, é difícil o controle da busca das soluções não-dominadas em toda a região de interesse.

O método ε-restrito transforma o problema original em um problema considerando um objetivo único, no caso estudado o objetivo econômico, e transformando os outros objetivos (ambientais) em condições de restrição, do tipo *menor ou igual* (<=). Este método mostrou um melhor controle da busca de soluções não-dominadas na região de interesse.

O primeiro estudo utilizando objetivos múltiplos foi considerando apenas um objetivo econômico (o Valor Presente Líquido) e um objetivo ambiental (o indicador de toxicidade humana). Esta escolha é coerente, pois este indicador ambiental é o mais representativo do processo considerado, estando diretamente associado às emissões de etileno e óxido de etileno. Os indicadores de mudança climática global e eutrofização por macronutrientes estão mais relacionados com as etapas anteriores do ciclo de vida (produção do etileno e geração de utilidades). O indicador de formação de oxidantes fotoquímicos está relacionado tanto ao processo quanto às outras etapas. Como estes indicadores são linearmente dependentes do consumo de matérias-primas e utilidades, e este consumo é considerado no cálculo dos custos de produção, existe uma correlação entre estes outros indicadores ambientais e o indicador econômico.

Na figura 5.20 é mostrado o gráfico de Pareto, gerado com o método ε-restrito. Para isto, foram determinados os intervalos de máximo e mínimo, e a correspondente normalização no intervalo *0-100* para cada um dos objetivos. Para o Valor Presente Líquido, os valores 0-100 são, respectivamente, 0 e R$ 18.452.000,00. E para o indicador de toxicidade humana, estes valores são $1,85469 \times 10^{10}$ e $1,86447 \times 10^{10}$ (em kg 1,4 diclorobenzeno eq./ano).

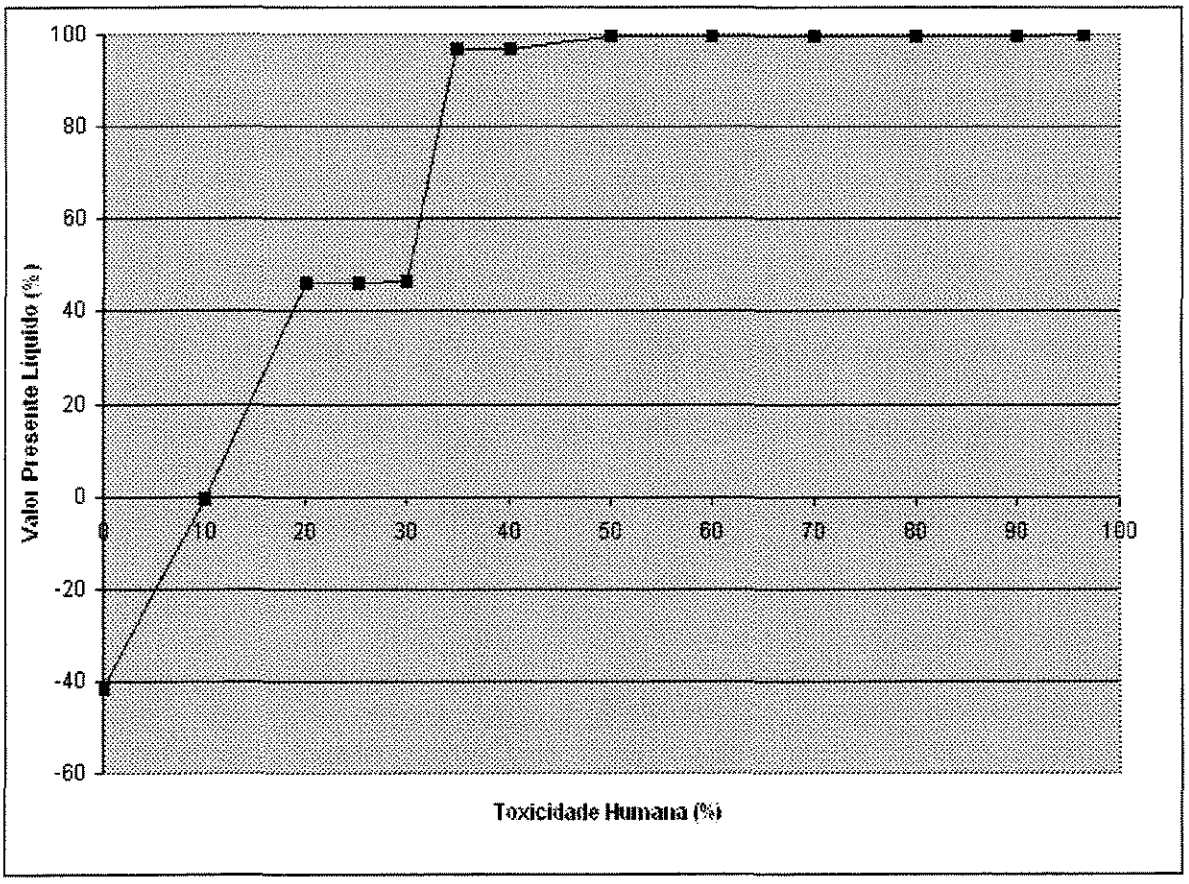


Figura 5.20 – Gráfico de Pareto

A análise deste gráfico fornece as seguintes conclusões:

- O ponto de maior rentabilidade corresponde a 96,6% da faixa de variação do indicador de toxicidade humana.
- O intervalo entre 96,6% e 35% do indicador de toxicidade humana praticamente não altera o indicador econômico. Desta forma, é possível uma redução de 61,6% no impacto ambiental (medido pelo indicador de toxicidade humana) com uma redução de apenas 3,3% do Valor Presente Líquido.
- O intervalo 35-30% apresenta uma redução drástica no indicador econômico. Assim,para uma redução de 5% no indicador ambiental haverá uma redução de 30,3% no indicador econômico. Esta redução resulta da mudança radical nas condições de operação.

- No intervalo 20-30% novamente não há alteração no indicador enômico. Desta forma, é possível uma redução de 10% do indicador ambiental com uma redução de 0,4% no indicador econômico.
- O intervalo 20-0% apresenta uma redução linear do indicador econômico com indicador ambiental. Aproximadamente a 10% do indicador ambiental, o Valor Presente Líquido é nulo. Abaixo de 10%, o indicador econômico é negativo, evidenciando uma situação de inviabilidade econômica.

5.4.4.3 Considerações sobre o caso estudado

O estudo apresentado, relacionado com a tomada de decisão com múltiplos objetivos aplicada ao longo do projeto de um processo químico, permitiu a elaboração das seguintes considerações:

- Apesar de ser um processo bastante conhecido, as informações tecnológicas disponíveis sobre a produção do óxido de etileno ainda são escassas e pouco detalhadas. Alguns aspectos técnicos como, por exemplo, o uso de inibidor de combustão do etileno ou a utilização de diluente (nitrogênio, dióxido de carbono ou metano), ainda são pouco discutidos. Isto acarreta uma aprendizagem evolutiva lenta sobre a teconologia do processo.
- A aplicação da metodologia apresentada leva a uma série de estruturas diferenciadas de processo (fluxogramas alternativos), bem como alternativas paramétricas relacionadas ao processo e às condições de operação, com diferentes indicadores ambientais e econômicos. Mesmo com modelos simplificados, é possível a quantificação destes aspectos mais obscuros do processo.
- A consideração das etapas do ciclo de vida das matérias-primas e utilidades (etapas anteriores ao processo considerado) é imprescindível na perfeita caracterização do impacto ambiental de um processo químico. Desconsiderar o impacto ambiental da produção das matérias-

primas seria equivalente a desconsiderar o preço destas mesmas matérias-primas na quantificação do impacto econômico.

- A lenta assimilação de conhecimentos sobre o processo e o relativamente pequeno número de alternativas tecnológicas (variáveis inteiras), faz com que o método de solução de problemas do tipo PNL seja o mais indicado.
- Como o Excel não possui nenhuma técnica de aceleração de convergência no seu algoritmo de cálculo iterativo, o cálculo do balanço de massa de forma iterativa é razoavelmente demorado. Uma alternativa para modelos lineares e que propicia cáculos do balanço de massa mais rápidos é o uso do método da inversão de matrizes. Como nas etapas iniciais de um projeto de processo normalmente são empregados modelos lineares, esta alternativa é altamente eficiente.
- Igualmente, o algoritmo padrão de otimização do Excel não prevê a obtenção do ponto ótimo global. Frequentemente, dependendo do ponto de partida, o ponto encontrado é um ótimo local. A busca de algorítmos alternativos mais robustos, associados ao Excel, garantiria a obtenção do ponto ótimo global.
- A maioria dos parâmetros empregados no modelo desenvolvido apresenta incerteza associada, em grau variado e nem sempre bem definido. É possível o estudo da incerteza diretamente no Excel. Entretanto, este procedimento é um bastante complexo e sujeito a erros de implementação. Para este estudo, foi iniciado o uso do Crystall Ball, com resultado mais rápido e confiável.
- A integração de um simulador de processo com o Excel, permite a utilização de modelos de processos de separação e de reação mais elaborados. Isto permite a otimização paramétrica do processo, com o estudo de outras variáveis como, por exemplo, temperatura, pressão, tipo de catalisador e dimensões de equipamentos.

- O desenvolvimento do estudo propicia a conjectura de novos estudos e pesquisas de alternativas tecnológicas, gerando novos fluxogramas de processo.

Além do caso base, foram detectadas e avaliadas preliminarmente as alternativas abaixo:

a) alternativa 1: utilização de ar como agente oxidante;

b) alternativa 2: utilização, na área de purificação do óxido de etileno, de uma única coluna com retiradas laterais;

c) alternativa 3: utilização de um processo de recuperação do CO_2, vendido como subproduto;

d) alternativa 4: utilização de metano como diluente.

5.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foi apresentada uma metodologia de síntese de processos químicos, considerando critérios econômicos e critérios ambientais. Este tipo de síntese gera um problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos.

Foi utilizada para a solução deste problema a abordagem de Otimização Algorítmica, dividindo o problema em subproblemas do tipo Programação Não-Linear.

Entretanto, o modelo empregado considera o problema de atendimento de múltiplos objetivos. A solução deste problema envolve uma definição de preferência entre os objetivos, normalmente estabelecida por um tomador de decisão.

Embora a maioria das aplicações propostas utilize métodos onde a informação de preferência seja fornecida a posteriori, os métodos onde esta informação é fornecida progressivamente certamente precisam ser mais bem estudados.

O modelo implementado no Microsoft Excel tem a flexibilidade de utilização de qualquer um destes tipos de métodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, B.; BARTON, G.; PERTRIE, J.; ROMAGNOLI, J. Process synthesis and optimisation tools for environmental design: methodology and structure. *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, Supp., p. 1195-1200, 2000.

ALMATÓ, M.; SANMARTI, E.; ESPUÑA, A.; PUIGJANER, L. Economic Optimization of the Water Reuse Network in Batch Process Industries. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, Supp., p. S153-S156, 1999.

ANDROULAKIS, I. P.; VENKATASUBRAMANIAN, V. A genetic algorithmic framework for process design and optimization, *Computers & Chemical Engineering*, v. 15, n. 4, p. 217-228, 1991.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. The application of life cycle assessment to process optimisation, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 4, p. 1509-1526, 1999a.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Life cycle assessment and multiobjetive optimisation, *Journal of Cleaner Production*, v. 7, p. 135-143, 1999b.

BAÑARES-ALCÁNTARA, R. Design Support Systems for Process Engineering – I. Requirements and Proposed Solutions for a Design Process Representation, *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, n. 3, p. 267-277, 1995.

BAÑARES-ALCÁNTARA, R.; LABABIDI, H. M. S. Design Support Systems for Process Engineering – II. KBDS: An Experimental Prototype, *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, n. 3, p. 279-301, 1995.

BANERJEE, R.; BHATTACHARYYA, B. C. Evolutionary operation as a tool of optimization for solid state fermentation, *Biochemical Engineering Journal*, v. 13, p. 149-155, 2003.

BAUER, P. E. *Estudo Técnico-Econômico do Uso Industrial do Gás de Carvão*. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1978.

BENAYON, R.; DE MONTGOLFIER, J.; TERGNY, J.; LARICHEV, O. Linear programming with multiple objective functions: Step method (STEM), *Mathematical Programming*, v. 1, n. 3, p. 366-375, 1971.

BHASKAR, V.; GUPTA, S. K.; RAY, A. K. Multiobjective optimization in an industrial wiped film pet reactor, *AIChE Journal*, v. 46, p. 1046-1058, 2000a.

BHASKAR, V.; GUPTA, S. K.; RAY, A. K. Applications of multiobjective optimization in chemical engineering, *Rev. Chem. Eng.*, v. 16, p. 1-54, 2000b.

BHASKAR, V.; GUPTA, S. K.; RAY, A. K. Multiobjective optimization in an industrial wiped film poly (ethylene terephthalate) reactor: some further insights, *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, 391-407, 2001.

BOLLINGER, R. E., CLARK, D. G., DOWELL III, A. M., EWBANK, D. C., HENDERSHOT, D. C., LUTZ, W. K., MESZAROS, S. I., PARK, D. E., WIXON, E.

D. *Inherently safer chemical processes: a life cycle approach*, New York : American Institute of chemical Engineers. 1996.

BURGESS, A. A.; BRENNAN, D. J. Desulphurization of gas oil A case study in environmental and economic assessment, *Journal of Cleaner Production*, v. 9, 465-472, 2001.

BUSACCA, P. G.; MARSEGUERRA, M.; ZIO, E. Multiobjective optimization by genetic algorithms: application to safety systems, *Reliability Engineering and System Safety*, v. 72, p. 59-74, 2001.

CASAROTTO FILHO, N.; KOPITTKE, B. H. *Análise de Investimentos*. 9. ed. São Paulo : Editora Atlas. 2000.

CASTELL, C. M. L.; LAKSHMANAN, R.; SKILLING, J. M.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R. Optimisation of Process Plant Layout using Genetic Algorithms, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, Supp., p. S993-S996, 1998.

CASTRO, P.; MATOS, H.; FERNANDES, M. C.; NUNES, C. P. Aquomin: Waste Minimisation Software, IN: *PRESS'99 - 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, p. 287-292, 1999.

CHEN, H.; WEN, Y.; WATERS, M. D.; SHONNARD, D. R. Design Guidance for Chemical Processes Using Environmental and Economic Assessment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 18, p. 4503-4513, 2002.

CHEN, H.; BADENSCHIER, S. M.; SHONNARD, D. R. Uncertainty Analysis for Toxicity Assessment of Chemical Process Designs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 18, p. 4440-4450, 2002.

CIRIC, A. R.; HUCHETTE, S. G. Multiobjective Optimization Approach to Sensitivity Analysis: Waste Treatment Cost in Discrete Process Synthesis and Optimization Problems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 11, p. 2636-2646, 1993.

CIRIC, A. R.; JIA, T. Economic Sensitivity Analysis of Waste Treatment Cost in Source Reduction Projects: Continuous Optimization Problems, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, n. 6, p. 481-495, 1994.

DANTUS, M. M.; HIGH, K. A. Evaluation of waste minimization alternatives under uncertainty: a multiobjective optimization approach, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 1493-1508, 1999.

DAS, I.; DENNIS, J. E. Normal boundary intersection: A new method for generating the Pareto surface in nonlinear multicriteria optimization problems, *SIAM J. Optim.*, v. 8, p. 631-657, 1998.

DAVID, R.; ALLA, H. Petri Net for Modeling of Dynamic Systems – A survey, *Automatica*, v. 30, n. 2, p. 175-202, 1994.

DOUGLAS, J. M. A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis, *AIChE Journal*, v. 31, n. 3, p. 353-262, 1985.

DOUGLAS, J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York : McGraw-Hill. 1988.

DOUGLAS, J. M. Synthesis of Multistep Reaction Processes, IN: *Foundations of Computer-Aided Design*, SIIROLA, J. J., GROSSMANN, I. E., STEPHANOPOULOS, G., Eds., Amsterdam, The Netherlands : Cache-Elsevier. p. 79-103, 1990.

DOUGLAS, J. M. Process Synthesis for Waste Minimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, n. 1, p. 238-243, 1992.

EFTAXIAS, A.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.; STÜBER, F. Nonlinear kinetic parameter estimation using simulated annealing, *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, p. 1725-1733, 2002.

EL-HALWAGI, M. M.; MANOSIOUTHAKIS, V. Synthesis of mass-exchange networks, *AIChE Journal*, v. 35, n. 8, p. 1233-1244, 1989.

FOGEL, D. B. An Introduction to Simulated Evolutionary Optimization, *IEEE Transactions on Neural Networks*, v. 5, n. 1, p. 3-14, Jan 1994.

FRAGA, E. S.; MCKINNON, K. I. M. The Use of Dynamic Programming with Parallel Computers for Process Synthesis, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, n. 1, p. 1-13, 1994a.

FRAGA, E. S.; MCKINNON, K. I. M. Process Synthesis using Parallel Graph Traversal, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, Supp., p. S119-S123, 1994b.

FREITAS, I. S. F., BOAVENTURA, R. A. R., COSTA, C. A. V. Conceptual Design of Industrial Wastewater Treatment Process: A Hierarchical Approach Procedure, IN: *PRESS'99 - 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, p. 287-292, 1999.

FRIEDLER, F.; VARGA, J. B.; FAN, L. T. Algorithmic approach to the integration of total flowsheet synthesis and waste minimisation, *American Institute of Chemical Engineering Symposium Series*, v. 90, n. 303, p. 86-97, 1994.

FRIEDLER, F.; VARGA, J. B.; FAN, L. T. Decision-mapping: a tool for consistent and complete decisions in process design, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 11, p. 1775-1768, 1995.

FU, Y.; DIWEKAR, U; YOUNG, D.; CABEZAS, H. Designing Processes for Environmental Problems. IN: SIKDAR, S. K.; EL-HALWAGI, M. M. (Ed.). *Process design tools for the environment*. New York : Taylor & Francis. 2001. p. 295-317.

GADEWAR, S. B., DOHERTY, M. F., MALONE, M. F. A systematic method for reaction invariants and mole balances for complex chemistries, *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, n. 4, p. 1199-1217, 2001.

GADEWAR, S. B., DOHERTY, M. F., MALONE, M. F. Reaction Invariants and Mole Balances for Plant Complexes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 16, p. 3771-3783, 2002.

GALESNE, A.; FENSTERSEIFER, J. E.; LAMB, R. *Decisões de investimento da empresa*. São Paulo : Editora Atlas. 1999.

GANS, M.; OZERO, B. J. For EO: Air or oxygen?. *Hydrocarbon Processing*, p. 73-77, Mar 1976.

GERRARD, A. M. *Guide to capital cost estimating*. 4. ed. Warwickshire, UK : Institution of Chemical Engineers. 2000.

GOLLAPALLI, U.; DANTUS, M. M.; HIGH, K. A. Environment and control issues in design, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 1709-1712, 2000.

GROSS, B.; ROOSEN, P. Total Process Optimization in Chemical Engineering with Evolutionary Algorithms, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, Supp., p. S229-S236, 1998.

GROSSMANN, I. E.; CABALLERO, J. A.; YEOMANN, H. Advances in mathematical programming for the synthesis of process systems, *Latin American Applied Research*, v. 30, p. 263-284, 2000.

GROSSMANN, I. E.; DAICHENDT, M. M. New trends in optimization-based approaches to process synthesis, *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, n. 6/7, p. 665-683, 1996.

GUITOUNI, A.; MARTEL, J. M. Tentative guidelines to help choosing an appropriate MCDA method, *European Journal of Operational Research*, v. 109, p. 501-521, 1998.

HANGOS, K. M.; CAMERON, I. T. *Process modeling and model analysis*. San Diego : Academic Press. 2001.

HERTWIG, T. A.; XU, A.; NAGY, A. B.; PIKE, R. W.; HOPPER, J. R.; YAWS, C. L. A prototype system for economic, environmental and sustainable optimization of a chemical complex, *Clean Techn. Environ. Policy*, v. 3, p. 363-370, 2002.

HU, Z.; CHEN, B; HE, X. Heuristic synthesis for multicomponent products with simple and sharp separators, *Computers & Chemical Engineering*, v. 17, n. 4, p. 379-397, 1993.

HURME, M.; JLRVELAINEN, M. Combined Process Synthesis and Simulation System for Feasibility Studies, *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, Supp., p. S663-S668, 1995.

HWANG, C. L.; PAIDY, S. R.; YOON, K.; MASUD, A. S. M. Mathematical programming with multiple objectives: A tutorial, *Computers & Operation Research*, v. 7, p. 5-31, 1980.

JOLLIET, O.; CRETTAZ, P. *Critical surface-time 95 – A life cycle impact assessment methodology including fate and exposure*. Lausanne, Switzerland : Swiss Federal Institute of Technology. 1997.

JOHNS, W. R. Process Synthesis: Poised for a Wider Role, *Chemical Engineering Progress*, p. 59-65, April, 2001.

KEENEY, R. L. *Value-focused thinking: a path to creative decisionmaking*. Cambridge, MA : Harvard University Press. 1992.

KEENEY, R. L.; RAIFFA, H. *Decision with multiple objectives: preferences and value tradeoffs*. Cambridge, MA : Cambridge University Press. 1993.

KHEAWHOM, S.; HIRAO, M. Decision support tools for process design and selection, *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, p. 747-755, 2002.

KING, C. J., GANTZ, D. W., BARNÉS, F. J. Systematic Evolutionary Process Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 11, n. 2, p. 271-283, 1972.

KIRKPATRICK, S., GELATT, C. D., VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing, *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671-680, 13 May 1983.

KIRKWOOD, R. L., LOCKE, M. H., DOUGLAS, J. M. A prototype expert system for synthesizing chemical process flowsheets, *Computers & Chemical Engineering*, v. 12, n. 4, p. 329-343, 1988.

KLEINDORFER, P. R.; KUNREUTHER, H. C.; SCHOEMAKER, P. G. *Decision Sciences: An Integrative Perspective.* Cambridge, MA : Cambridge University Press. 1993.

KLETZ, T. A. Inherently Safer Plants, *Plant/Operations Progress*, v. 4, n. 3, p. 164-167, July, 1985.

KNIEL, G. E., DELMARCO, K., PETRIE, J. G. Life Cycle Assessment Applied to Process Design: Environmental and Economic Analysis and Optimization of a Nitric Acid Plant, *Environmental Progress*, v. 15, n. 4, p. 221-228, 1996.

KROSCHWITZ, J.; GRANT, M. H. *Ethylene oxide.* In: KIRK-OTHMER (Ed.). Encyclopedia of Chemical Technology. 4. ed. vol. 9, p. 432-471, New York : John Wiley. 1995.

KROTSCHECK, C.; NARODOSLAWSKY, M. The Sustainable Process Index – A new dimension in ecological evaluation, *Ecological Engineering*, v. 6, p. 241-258, 1996.

LANDAU, R.; OZERO, B. J. *Ethylene oxide.* In: McKETTA, J. (Ed.). Encyclopedia of Chemical Processing and Design. 3. ed. vol. 20, chapter 3, p. 274-318, New York : Marcel Dekker. 1984.

LEE, K. F., MASSO, A. H., RUDD, D. F. Branch and Bound Integrated Process Synthesis of Designs, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 9, n. 1, p. 48-58, 1970.

LEFLEY, F. Modified Internal Rate of Return: Will it replace IRR?, *Management Accounting*, v. 78, n. 7, p. 64-65, 1997.

LIM, Y. I., FLOQUET, P., JOULIA, X. Multiobjective Optimization in Terms of Economics and Potential Environment Impact for Process Design and Analysis in a Chemical Process Simulator, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, n. 12, p. 4729-4741, 1999.

LIM, Y. I., FLOQUET, P., JOULIA, X. Efficient Implementation of the Normal Boundary Intersection (NBI) Method on Multiobjetive Optimization Problems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 2, p. 648-655, 2001.

LINHOFF, B., TOWNSEND, D. W., BOLAND, D., HEWITT, G. F., THOMAS, B. E. A., GUY, A. R., MARSLAND, R. H. *A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy.* Rugby, U. K : IchemE. 1982.

LINHOFF, B.; HINDMARSH, E. The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks, *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 5, p. 745-763, 1983.

LUYBEN, M. L.; FLOUDAS, C. A. Analyzing the interaction of design and control – A multiobjective framework and application to binary distillation synthesis, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, 933-969, 1994.

MAHALEC, V., MOTARD, R. L. Procedures for the initial design of chemical processing systems, *Computers & Chemical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 57-68, 1977a.

MAHALEC, V., MOTARD, R. L. Evolutionary search for an optimal limiting process flowsheet, *Computers & Chemical Engineering*, v. 1, n. 2, p. 133-147, 1977b.

MALLICK, S. K. Synthesis of separation processes with nonsharp separators, *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 10, p. 2729-2737, 1991.

MASSO, A. H., RUDD, D. F. The Synthesis of System Designs. I Problem Decomposing, *AIChE Journal*, v. 14, n. 3, p. 343-351, 1968.

MASSO, A. H., RUDD, D. F. The Synthesis of System Designs. II Heuristic Structuring, *AIChE Journal*, v. 15, n. 1, p. 10-17, 1969.

MCCARTHY, A. J., MILLER, U. R. Inherently Safer Design Principles are Proven in Expansions, *Hydrocarbon Processing*, p. 122-125, April, 1997.

McKAY, B.; WILLIS, M.; BARTON, G. Steady-state modeling of chemical process systems using genetic programming, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. 9, p. 981-996, 1997.

MILLER, D. C.; HUO, P. A process alternative generator for process chemistry development, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 1209-1213, 2000.

MIRANDA, R. V. *Manual de decisões financeiras e análise de negócios*. Rio de Janeiro : Record. 1999.

MURAKI, M., HAYAKAWA, T. Synthesis of a Multicomponent Multiproduct Separation Process with Nonsharp Separators, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 2, p. 259-268, 1988.

MURAKI, M., KATAOKA, K., HAYAKAWA, T. Evolutionary Synthesis of a Multicomponent Multiproduct Separation Process, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 7, p. 1843-1851, 1986.

NARODOSLAWSKY, M.; KROTSCHECK, C. The sustainable process index (SPI): evaluating processes according to environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, p. 383-397, 1995.

NISHIDA, N., STEPHANOPOULOS, G., WESTERBERG, A. W. A Review of Process Synthesis, *AIChE Journal*, v. 27, n. 3, p. 321-351, 1981.

OZERO, B. J.; PROCELLI, J. V. Can developments keep ethylene oxide viable?, *Hydrocarbon Processing*, p. 55-61, Mar 1984.

PAJULA, E.; SERANEN, T.; KOIRANEN, T.; HURME, M. Synthesis of separation processes by using case-based reasoning, *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, p. 775-782, 2001.

PAPALEXANDRI, K. P.; PISTIKOPOULOS, E.N. A Multiperiod MINLP Model for the Synthesis of Flexible Heat and Mass Exchange Networks, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, n. 11/12, p. 1225-1239, 1994.

PATEL, A. N., MAH, R. S. H. Heuristics Synthesis in the Design of Noncontinuous Multiproduct Plants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 7, p. 1383-1395, 1993.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5. ed. New York : McGraw-Hill. 2003.

POHJOLA, V. J.; ALHA, M. K.; AINASSAARI, V. Methodology of process design, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, Suppl., p. S309-S311, 1994.

POWERS, G. J. Heuristics Synthesis in Process Development, *Chemical Engineering Progress*, v. 68, n. 8, p. 88-95, 1972.

RAJAGOPAL, S., NG, K. M., DOUGLAS, J. M. Design of Solid Processes: Production of Potash, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, n. 11, p. 2071-2078, 1988.

RAJAGOPAL, S., NG, K. M., DOUGLAS, J. M. A Hierarchical Procedure for the Conceptual Design of Solid Processes: Production of Potash, *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, n. 7, p. 675-689, 1992.

RAJESH, J. K.; GUPTA, S. K.; RANGAIAH, G. P.; RAY, A. K. Multiobjective optimization of steam reformer performance using genetic algorithm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 706-717, 2000.

RAJESH, J. K.; GUPTA, S. K.; RANGAIAH, G. P.; RAY, A. K. Multi-objective optimization of industrial hydrogen plants, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 999-1010, 2001.

RATHORE, R. N. S., POWERS, G. J. A Forward Branching Scheme for the Synthesis of Energy Recovery Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 14, n. 2, p. 175-181, 1975.

RAVI, G.; GUPTA, S. K.; RAY, A. K. Multiobjective optimization of cyclone separators using genetic algorithm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 4272-4286, 2000.

ROMERO-HERNANDEZ, O.; PISTIKOPOULOS, E. N.; LIVINGSTON, A. G. Waste Treatment and Optimal Degree of Pollution Abatement, *Environmental Progress*, v. 17, n. 4, p. 270-275, 1998.

ROSSITER, A. P. DOUGLAS, J. M. Design and Optimization of Solids Processes, Part 1: A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis of Solids Systems, *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 64, n. 5, p. 175-183, 1986.

ROSSITER, A. P., SPRIGGS, H. D., KLEE JR., H. Apply Process Integration to Waste Minimization, *Chemical Engineering Progress*, v. 89, n. 1, p. 30-36, 1993.

ROSSITER, A. P.; KUMANA, J. D. *Pollution Prevention and Process Integration - Two Complementary Philosophies*. In: ROSSITER, A. P. (Ed.). *Waste Minimization through Process Design*. New York : McGraw-Hill. 1995. p. 43-49.

ROY, B. Decision-aid and decision-making, *European Journal of Operational Research*, v. 45, p. 324-331, 1990.

RUDD, D. F. The synthesis of system design - elementary decomposition theory, *AIChE Journal*, v. 14, n. 2, p. 343-349, 1968.

RUDD, D. F., SIIROLA, J. J., POWERS, G. J. *Process synthesis*. Englewood Cliffs, USA : Prentice-Hall. 1973.

RUDD, D. F., WATSON, C. C. *Strategy of process engineering*. New York : John Wiley. 1968.

RUEGG, R. T. *The Internal Rate of Return and the Reinvestment Rate Controversy: An Attempt at Clarification*. In: WEAVER, J. B.; THORNE, H. C. (Ed.). *Investment Appraisal for Chemical Engineers*. AIChE Symposium Series. v. 87, n. 285. New York : American Institute of Chemical Engineers. 1991. p. 52-61.

SAATY, T. L. *The Analytic Hierarchy Process*. New York : McGraw-Hill. 1980.

SAATY, T. L. *Multicriteria Decision Making: The Analytic Hierarchy Process*. Pittsburg, PA : RWS Publications. 1991.

SCHULTZ, M. A., DOUGLAS, J. M. Stream Costs - A First Screening of Reaction Pathways, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, n. 7, p. 2410-2417, 2000.

SHONNARD, D. R., HIEW, D. S. Comparative Environmental Assessments of VOC Recovery and Recycle Design Alternatives for a Gaseous Waste Stream, *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 5222-5228, 2000.

SIIROLA, J. J., POWERS, G. J., RUDD, D. F. Synthesis of Systems Designs III: Toward a Process Concept Generator, *AIChE Journal*, v. 17, n. 3, p. 677-6, 1971.

SIIROLA, J. J., RUDD, D. F. Computer-Aided Synthesis of Chemical Process Designs, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 10, n. 3, p. 353-362, 1971.

SILVA, C. M.; BISCAIA JR., E. C. Genetic algorithm development for multi-objective optimization of batch free-radical polymerization reactors, *Computers & Chemical Engineering*, v. 27, p. 1329-1344, 2003.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 1 - the problem, *The Chemical Engineer*, 31 Oct, 24-25, 1991a.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 2 - reactors, *The Chemical Engineer*, 12 Dec, 17-23, 1991b.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 3 - separation e recycle systems, *The Chemical Engineer*, 13 Feb, 24-28, 1992a.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 4 - process operations, *The Chemical Engineer*, 9 Apr, 21-23, 1992b.

SMITH R., PETELA, E. Waste minimisation in the process industries Part 5 - utility waste, *The Chemical Engineer*, 16 Jul, 32-35, 1992c.

SMITH, R. *Chemical Process Design*. New York : McGraw-Hill. 1995.

SONG, J., PARK, H.; LEE, D. Y.; PARK, S. Scheduling of Actual Size Refinery Processes Considering Environmental Impacts with Multiobjective Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 19, p. 4794-4806, 2002.

STEFANIS, S. K., LIVINGSTON, A. G., PISTIKOPOULOS, E. N. Minimizing the Environmental Impact of Process Plants: a Process Systems Methodology, *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, Suppl., p. S39-S44, 1995.

STEFANIS, S. K., LIVINGSTON, A. G., PISTIKOPOULOS, E. N. Environmental Impact Considerations in the Optimal Design and Scheduling of Batch Processes, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. 10, p. 1073-1094, 1997.

STEFFENS, M. A,; FRAGA, E. S.; BOGLE, I. D. L. Multicriteria process synthesis for generating sustainable and economic bioprocesses, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, p. 1455-1467, 1999.

STEPHANOPOULOS, G., WESTERBERG, A. W. Studies in process synthesis – II : Evolutionary synthesis of optimal process flowsheets, *Chemical Engineering Science*, v. 31, n. 3, p. 195-204, 1976.

STINGHEN, Amilcar Odinir. *Estratégias de otimização de processos.* Campinas, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

SUHAMI, I.; MAH, R. S. H. An implicit enumeration scheme for the flowshop problem with no intermediate storage, *Computers & Chemical Engineering*, v. 5, p. 83-91, 1981.

TAN, S.; MAH, R. S. H. Evolutionary design of noncontinuous plants, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, n. 1-2, p. 69-85, 1998.

TANOMARU, J. Motivação, Fundamentos e Aplicações de Algoritmos Genéticos, IN: *II Congresso Brasileiro de Redes Neurais.* Anais... p. 373-403, 1995.

VINCKE, P. *Multicriteria Decision Aid.* New York : John Wiley. 1992.

WAHL, F. PRINCE, A Knowledge-Based System to Assist Process Development, *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, Suppl., p. S171-S175, 1994.

WANG, Y. P.; SMITH, R. Wastewater Minimisation, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 7, p. 981-1006, 1994a.

WANG, Y. P.; SMITH, R. Design of Distributed Effluent Treatment Systems, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 18, p. 3127-3145, 1994b.

WEAVER, J. B. *A Tale of Two Methods – IRR and NPV.* In: WEAVER, J. B.; THORNE, H. C. (Ed.). *Investment Appraisal for Chemical Engineers.* AIChE Symposium Series. v. 87, n. 285. New York : American Institute of Chemical Engineers. 1991. p. 66-71.

WEHRENS, R.; BUYDENS, L. M. C. Evolutionary Optimisation: a tutorial, *Trends in analytical chemistry,* v. 17, n. 4, p. 193-203, 1998.

WESTERBERG, A. W.; STEPHANOPOULOS, G. Studies in process synthesis – I : Branch and bound strategy with list techniques for the synthesis of separations schemes, *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 8, p. 963-972, 1975.

WILLIS, M.; HIDEN, H.; HINCHLIFFE, M.; MCKAY, B.; BARTON, G. W. Systems Modelling using Genetic Programming, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, Supp., p. S1161-S1166, 1997.

YUEN, C. C.; GUPTA, S. K.; RAY, A. K. Multiobjective optimization of membrane separation modules using genetic algorithm, *Journal of Membrane Science*, v. 176, p. 177-189, 2000.

ZIONTS, S.; WALLERIUS, J. An interactive programming method for solving the multiple criteria problem, *Management Science*, v. 22, n. 6, p. 652-663, 1976.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

A consideração ambiental emergiu nas últimas décadas como a maior força motivadora de mudanças na Engenharia de Processos. A perspectiva do projeto de processos que considere o ambiente como objetivo, e não apenas como uma restrição à operação, pode gerar alternativas de desempenho econômico e ambiental bastante aperfeiçoadas.

A associação do método para a estimativa das correntes de resíduos de um processo, apresentado no capítulo 2, com o método de estimativa do impacto ambiental, apresentado no capítulo 3, permite a estruturação de uma metodologia para a quantificação de forma bastante completa do impacto ambiental de um processo químico.

Esta metodologia, na forma como foi implementada, é flexível, permitindo alterações no conjunto de indicadores ambientais utilizado (através da modificação da forma de determinação de cada indicador; ou da ampliação/redução do número de indicadores desejados), de acordo com as necessidades específicas do processo estudado.

A aplicação da ACV na análise de processos mostrou que, apesar de um desconhecimento grande sobre este método, é possível, empregando a álgebra matricial, com planilhas Excel e, complementarmente, com software específico, obter resultados rápidos e confiáveis. A ACV propicia ao engenheiro uma ampliação de horizonte, expandindo sua visão para além dos "portões" da planta. Com isto, análises mais completas, porém mais complexas e multidisciplinares, são possíveis.

As diferentes formas de análise, desenvolvidas durante a fase de interpretação da ACV, fornecem importante subsídio na tomada de decisões ao longo do desenvolvimento do projeto de uma nova unidade industrial.

A abordagem de síntese de processos químicos, considerando critérios econômicos e ambientais, gera um problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos. Para a solução deste problema foi utilizada a abordagem de Otimização Algorítmica, dividindo o problema original, do tipo Programação Mista Inteira Não-Linear, em subproblemas do tipo Programação Não-Linear.

Entretanto, o modelo empregado considera o problema de atendimento de múltiplos objetivos. A solução deste problema envolve uma definição de preferência entre os objetivos, normalmente estabelecida por um tomador de decisão.

Apesar da maioria das aplicações propostas utilizar métodos onde a informação de preferência seja fornecida a posteriori, os métodos onde esta informação é fornecida progressivamente precisam ser mais bem estudados.

O modelo implementado no Microsoft Excel tem a flexibilidade de utilização de qualquer um destes tipos de métodos.

Embora o objetivo específico deste trabalho seja o projeto de processo químico, considerando diferentes critérios econômicos e ambientais, a metodologia desenvolvida é aplicável a uma ampla gama problemas envolvendo a tomada de decisão com múltiplos objetivos.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Qualquer metodologia desenvolvida, por mais completa e abrangente, abre novas alternativas e multiplica as possibilidades de estudar um problema específico. A partir do trabalho desenvolvido, as novas oportunidades de pesquisas detectadas podem ser organizadas em duas linhas:

- os estudos que podem ser encaminhados de formas alternativas à que foi empregada; e,

- os estudos adicionais e complementares que podem ampliar o trabalho realizado.

Na primeira linha podem ser citados:

- estudo comparativo de indicadores de categorias de impacto ambiental relacionadas com toxicidade (humana e de ecossistemas), associando de forma particular as condições de mobilidade e dispersão para o caso nacional;
- criação de programas para uso associado aos simuladores comerciais, ou para utilização independente, visando a estimativa do impacto ambiental;
- criação de programas para uso associado aos simuladores comerciais, ou para utilização independente, visando a estimativa das emissões secundárias e fugitivas de processos químicos;
- comparação de ferramentas analíticas alternativas à ACV aplicadas ao estudo de processos químicos, em especial as ferramentas relacionando aspectos econômicos;
- estudo comparativo das abordagens de síntese de processos mais recentes (individualmente ou através de abordagens combinadas), com a consideração ambiental e econômica, visando definir a aplicabilidade para problemas de tomada de decisão com objetivos múltiplos;
- estudo de métodos de amostragem alternativos ao método de Monte Carlo como, por exemplo, o método do Hipercubo Latino e da amostragem descritiva. Estes métodos têm sido apresentados como mais rápidos, eficientes e precisos que o método Monte Carlo clássico.

Na segunda linha de trabalho podem ser destacados:

- desenvolvimento de indicadores associados a aspectos regionais e ao uso de recursos naturais nacionais;

- criação de um banco de dados com informações sobre fatores de emissão de processos implantados no Brasil;
- estudo sistemático do problema de tomada de decisão com objetivos múltiplos, avaliando os métodos disponíveis e implementando programas com algoritmos de solução;
- estudo da aplicação do método de lógica difusa aplicado a tomada de decisão com objetivos múltiplos;
- estudo sistemático das diferentes fontes de incerteza relacionadas aos problemas de tomada de decisão com objetivos múltiplos;
- estudo de estimativa do risco ambiental associado às emissões não-rotineiras decorrentes de falhas na operação de processos químicos;
- estudo de verificação do impacto ambiental de procedimentos operacionais para situações em regime transiente, como partidas e paradas de unidades industriais;
- sistematização do uso da planilha eletrônica como ferramenta de simulação e projeto de processos químicos.

Em relação ao item de verificação de procedimentos operacionais, o estudo já vem sendo desenvolvido (BAUER e MACIEL FILHO, 2001a; BAUER e MACIEL FILHO, 2001b) utilizando simulador dinâmico (HYSYS.Plant), com o objetivo da validação de procedimento de partida de reator químico (Vide Apêndice B) e de identificação de pontos de estado estacionário a partir da técnica de Análise de Componentes Principais (Vide Apêndice C).

Este estudo será continuado com avaliação do uso de simuladores de eventos discretos, com o objetivo de otimização dinâmica de procedimentos operacionais,considerando aspectos de incerteza. Igualmente, será empregada a técnica de Análise de Componentes Principais no estudo de correlação entre o conjunto de indicadores ambientais considerados, visando à redução da dimensionalidade deste conjunto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUER, P. E., MACIEL FILHO, R. Operating Procedures validation with dynamic simulation. In: World Congress of Chemical Engineering, 6th, 2001, Melbourne. *Anais*... Melbourne : Australia, 2001. CD-ROM.

BAUER, P. E.; MACIEL FILHO, R. Monitoring complete chemical plants using Principal Component Analysis. In: Canadian Chemical Engineering Conference, 51st, 2001, Melbourne. *Anais*... Halifax : Canadá.

Apêndice A - Trabalho apresentado no COBEQ 2002
II Congresso Brasileiro de Engenharia Química
30 de agosto a 02 de setembro de 2002
Natal – Rio Grande do Norte – Brasil

e

Aceito para publicação na
Brazilian Journal of Chemical Engineering

INCORPORAÇÃO DE CRITÉRIOS DE IMPACTO AMBIENTAL NO PROJETO E NA OPERAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS

P . E. Bauer[1], R. Maciel Filho[2]

1- Departamento de Engenharia Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Av. Ipiranga 6681 –CEP: 90619-900 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (0-xx-51)3320-3653 – Fax: (0-xx-51)3320-3625 – Email: bauer@eq.pucrs.br
2- Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Cidade Universitária "Zeferino Vaz" – C. P. 6066 –CEP: 13081-970 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (0-xx-19)3788-3958 – Fax: (0-xx-51)33788-3965 – Email: maciel@feq.unicamp.br

RESUMO – A Análise do Impacto Ambiental se tornou uma necessidade indispensável na operação de processos químicos. O desenvolvimento de metodologias estruturadas e consistentes para este fim tem progredido vertiginosamente. A medida que estas metodologias estão cada vez mais rigorosas e sofisticadas, maiores são as demandas por ferramentas adequadas para sua realização. Por sua vez, apesar do indiscutível avanço dos simuladores de processos químicos, alguns aspectos ainda não tem sido convenientemente atendidos. As aplicações de simuladores na quantificação de impacto ambiental estão restritas, até o momento, a exemplos de processos em regime estacionário. Neste trabalho será analisada a aplicabilidade de uma destas metodologias (a Análise do Ciclo de Vida) em um simulador dinâmico, visando o estudo de operações em regime transiente como em partidas de processos. Uma aplicação mostra a importância desta análise em regime dinâmico para possibilitar a operação em alto nível de desempenho com reduzidos riscos ao meio-ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: impacto ambiental, projeto de processo, análise do ciclo de vida.

ABSTRACT – The Environmental Impact Assessment became an indispensable need in the chemical processes operation. The development of structured and consistent methodologies for this purpose has progressed vertiginously. As the more rigorous and sophisticated these methodologies becomes, larger are the demands for convenient tools for its implementation. Meanwhile, despite the incredible advance of the chemical processes simulators, some aspects have still not been conveniently considered. The applications of the simulation programs to quantify environmental impacts are restricted, until the moment, to examples of steady state processes. In this work the analysis of one of these methodologies (the Life Cycle Assessment) in a dynamic simulator will be described, aiming at the study of the transient state operations, like process start-up. A case study shows the importance of this dynamic analysis to make possible the operation in a high performance level with reduced risks to the environment.

1.INTRODUÇÃO

Os programas comerciais de simulação de processos químicos vêm se tornando, ao longo dos últimos anos, uma ferramenta fundamental no trabalho do engenheiro químico.

Graças ao vertiginoso progresso da informática, parte considerável do conhecimento atual da Engenharia Química tem sido incorporada nestes programas. Recentemente, a simulação dinâmica consolidou-se como parte integrante das opções disponíveis. Entretanto, ainda existem muitos aspectos não cobertos diretamente por estes programas.

Por outro lado, como conseqüência de uma crescente consciência social, a legislação ambiental cada vez mais restritiva tem levado o engenheiro químico a considerar o impacto ambiental ao longo de todo o ciclo de vida de um processo químico. Atualmente existem algumas metodologias propostas com o objetivo de quantificar o impacto ambiental de um processo químico.

Neste trabalho, será apresentada a implementação em um simulador comercial (HYSYS.Plant v. 2.4) de uma metodologia de Análise do Impacto Ambiental de um processo químico (AIA).

2. METODOLOGIAS PROPOSTAS

A Análise do Impacto Ambiental (AIA) de um processo químico pode ser definida como a identificação e avaliação sistemática dos efeitos potenciais que este processo químico poderá exercer durante sua operação nos componentes ambientais biológicos, físico-químicos, culturais e sócio-econômicos.

Até recentemente, as metodologias existentes procuravam estabelecer orientações qualitativas com relação à minimização de rejeitos. Ao longo dos últimos cinco anos, surgiram algumas propostas de metodologias com o objetivo de quantificar o impacto ambiental de um processo químico (Bauer e Maciel Filho, 1999). Por questão de espaço, não é objeto deste trabalho a discussão detalhada destas metodologias. Hertwich et al. (1997) e Cano-Ruiz e McRae (1998) apresentaram excelentes revisões das metodologias atualmente propostas. Uma característica comum nestas propostas pioneiras foi a dificuldade na conversão dos dados de processo em informações ambientais (Jackson e Clift, 1998).

Embora esteja evidente que nenhuma metodologia pode ser aplicada a todos os casos, atendendo a qualquer finalidade pretendida, a Análise do Ciclo de Vida (ACV) vem sendo progressivamente adotada no projeto de processos químicos (Azapagic, 1999, Azapagic e Clift, 1999 e Burguess e Brennan, 2001). Por ser uma metodologia extremamente rigorosa e complexa, a ACV tem sido, na maioria dos casos, aplicada de forma simplificada (Curran, 1996) ou limitada (Vignes, 2001)

3.METODOLOGIA ADOTADA

A ACV é uma ferramenta utilizada para avaliar os efeitos ambientais de um produto, processo ou sistema, desde a obtenção inicial das matérias-primas (petróleo, minérios, água, ar, entre outros) até a disposição final de todos materiais no ambiente, ou conforme freqüentemente mencionado do berço ao caixão. A aplicação da ACV normalmente é feita (ISO 14040, 1997), conforme mostrado na Figura 1, em quatro fases:

1) definições do objetivo e do escopo,
2) análise do inventário,
3) avaliação do impacto, e
4) interpretação.

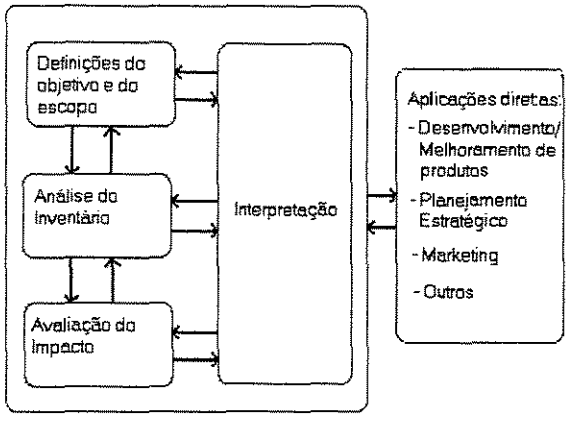


Figura 1 – Estrutura metodológica de uma ACV

Na primeira fase é estabelecido o propósito do estudo, bem como, os limites do sistema considerado e, principalmente, os índices ambientais (categorias de impacto ambiental) considerados. Embora não exista um consenso pleno sobre o uso dos índices ambientais em processos químicos, alguns destes índices tem sido freqüentemente empregados. A Tabela 1 apresenta uma lista ampla, porém não completa, dos índices passíveis de uso em processos químicos. Além destes, outros mais específicos (calor perdido, odor, barulho, radiações ionizantes, entre outros) podem ser usados.

Tabela 1 – Índices Potenciais de Impacto Ambiental

ÍNDICE	EFEITO AMBIENTAL	ORIGEM
RRA	Redução dos Recursos Abióticos	Consumo de minerais, combustíveis fóseis, minérios.
RRB	Redução dos Recursos Bióticos	Consumo de florestas, combustíveis vegetais.
UTT	Uso e Transformação da Terra	Ocupação e exaustão do solo, perda da biodiversidade.
ERA	Esgotamento dos Recursos Aqüíferos	Extração de água subterrânea para consumo industrial.
AEE	Aumento do Efeito Estufa	Gases que provocam aquecimento global (CO_2. CH_4, CO, NO_x)
RCO	Redução da Camada de Ozônio	Clorofluorcarbonos, Compostos Orgânicos Voláteis.
THG	Toxicidade Humana por efluentes Gasosos	Compostos tóxicos à saúde humana emitidos no ar.
THL	Toxicidade Humana por efluentes Líquidos	Compostos tóxicos à saúde humana emitidos na água.
THS	Toxicidade Humana por efluentes Sólidos	Compostos tóxicos à saúde humana dispostos no solo.
ETA	EcoToxicidade Aquática	Compostos tóxicos ao ecosistema emitidos na água.
ETT	EcoToxicidade Terrestre	Compostos tóxicos ao ecosistema dispostos no solo.
FOF	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	Compostos Orgânicos Voláteis.
ECA	Emissão de Compostos Acidificantes	SO_x, NO_x, NH_x.
EMN	Eutroficação por MacroNutrientes	Nitrogênio (N) e Fósforo (P).

Na segunda fase, são quantificadas as entradas e saídas de material e energia de cada etapa do processo gerando o Inventário do Ciclo de Vida (ICV). A execução deste procedimento pode ser quase completamente coberta, de forma bastante rigorosa, por programas simuladores de processos.

A terceira fase é a Avaliação do Impacto, envolvendo inicialmente a quantificação do Potencial de Impacto Ambiental para cada corrente de material ou de energia do processo, através da utilização de seus índices ambientais. Esta quantificação é denominada de Caracterização e consiste no cálculo em termos de uma base comum para cada categoria de impacto, permitindo a agregação em um único valor: o indicador ambiental para a categoria considerada. A maioria dos simuladores comerciais disponíveis não possui diretamente nenhum tipo de ferramenta para efetuar uma Avaliação do Impacto. Entretanto, através do uso de recursos genéricos disponíveis nestes programas é possível realizar, de uma forma bastante satisfatória, a quantificação do impacto ambiental.

No HYSYS, no cálculo de cada categoria de impacto ambiental de cada corrente do processo poderá ser utilizada a ***User Property utility***. Um índice qualquer de impacto ambiental é função de sua composição, normalmente calculados pelo simulador. Os valores do impacto ambiental específico de cada espécie química são disponíveis na literatura e devem ser fornecidos ao simulador.

A opção ***User property*** no ***Simulation Basis Manager*** permite a definição da fração mássica da corrente como base de mistura (***Mixing Basis***) e a Equação 1 é utilizada como regra de mistura (***Mixing Rule***):

$$(\mathrm{Pmix})^{f1} = f2 * \sum_{i=1}^{N} (x(i) * P(i)^{f1}) \qquad (1)$$

Desta forma, cada corrente do processo (material ou de energia) terá um vetor caracterizando o seu Potencial de Impacto Ambiental. A dimensão deste "vetor ambiental" será igual ao número de Indicadores (Categorias de Impacto Ambiental) utilizado. Para as correntes de entrada no processo o "vetor ambiental" associado incluirá a carga ambiental acumulada desde a obtenção dos recursos naturais (berço) até o processo.

Para cada etapa do processo, a carga ambiental de uma corrente de produto, representada pelo "vetor ambiental", será pela soma das cargas ambientais das correntes de entrada e das correntes de efluentes. Igualmente para o processo completo, o Impacto Ambiental associado à corrente de produto será dado pela soma de todas as correntes de entrada no processo e de todas as correntes de efluentes (sólidos, líquidos e gasosos).

O passo seguinte sugerido, dentro da fase de Avaliação do Impacto, é o da Normalização, que consiste na determinação do valor de cada indicador em relação a uma informação de referência. Esta informação de referência pode ser relacionada, para

um período de tempo definido, a um grupo de pessoas (a população de uma cidade, um estado, país ou mesmo do mundo) ou uma pessoa "padrão" e permite uma melhor compreensão da importância relativa para o sistema em estudo.

O passo seguinte (opcional) para esta fase é o do Agrupamento, onde as categorias de impacto são agregadas em um ou mais conjuntos, de acordo com algum critério de classificação.

O passo final possível é o da Ponderação, onde os indicadores das diferentes categorias já normalizados são multiplicados por fatores numéricos (pesos) de acordo com sua importância, e possivelmente agregados. Uma das questões mais polêmicas em uma AIA é a da agregação dos indicadores ambientais. De um lado a utilização de um número grande de indicadores torna difícil o estudo da minimização do impacto ambiental. E por outro lado, a condensação de vários indicadores num único indicador exige a definição de um sistema de ponderação das diferentes categorias de impacto ambiental. Esta ponderação, embora seja muito útil na particularização de cada estudo desejado, pode ser comprometida pela subjetividade inerente a todo processo de atribuição de juízo de valor.

A título de exemplo de agregação de indicadores, o cálculo do Indicador de Impacto Ambiental Potencial (IAP) será feito com o uso de fatores de ponderação todos iguais. Isto corresponde a considerarmos todos os indicadores com a mesma importância ambiental. A Equação 2 fornece a fórmula de cálculo do IAP para cada corrente de processo:

$$IAP = \sum_{j=1}^{M} (\alpha(j) * Pmix(j)) \qquad (2)$$

onde $\alpha(j)$ e $Pmix(j)$ são, respectivamente, o peso e o valor do impacto ambiental da categoria considerada j (calculada com a Equação 2) e IAP é o indicador de impacto ambiental potencial considerando os M indicadores utilizados.

Finalmente, estes valores são transferidos para a **Spreadsheet**, uma Operação Lógica, que nada mais é do que uma planilha, bastante semelhante ao Excel. Na **Spreadsheet** é possível computar o impacto ambiental geral de um processo químico, considerando apenas as correntes de entrada e as correntes de saída do processo.

A última fase de uma ACV é a Interpretação, onde, pelo menos, cinco tipos de análises podem ser feitos (Heijungs e Kleijn, 2000):

1) análise de contribuição;
2) análise de perturbação;
3) análise de incerteza;
4) análise comparativa; e
5) análise de discernibilidade.

Após estes passos de análise, são estabelecidas conclusões em relação ao objetivo e do escopo do estudo e feitas recomendações com base nas fases previamente executadas.

4.CASO ESTUDADO

Como exemplo da utilização da metodologia empregada, será considerado o processo de produção do propileno glicol, a partir da hidratação do óxido de propileno. Este processo é bastante conhecido, sendo descrito com detalhes na literatura (FOGLER, 1999). O fluxograma considerado é apresentado na Figura 2. A planta completa envolve ainda uma série de outras etapas onde a principal é o reator de oxidação parcial do propileno com ar ou oxigênio.

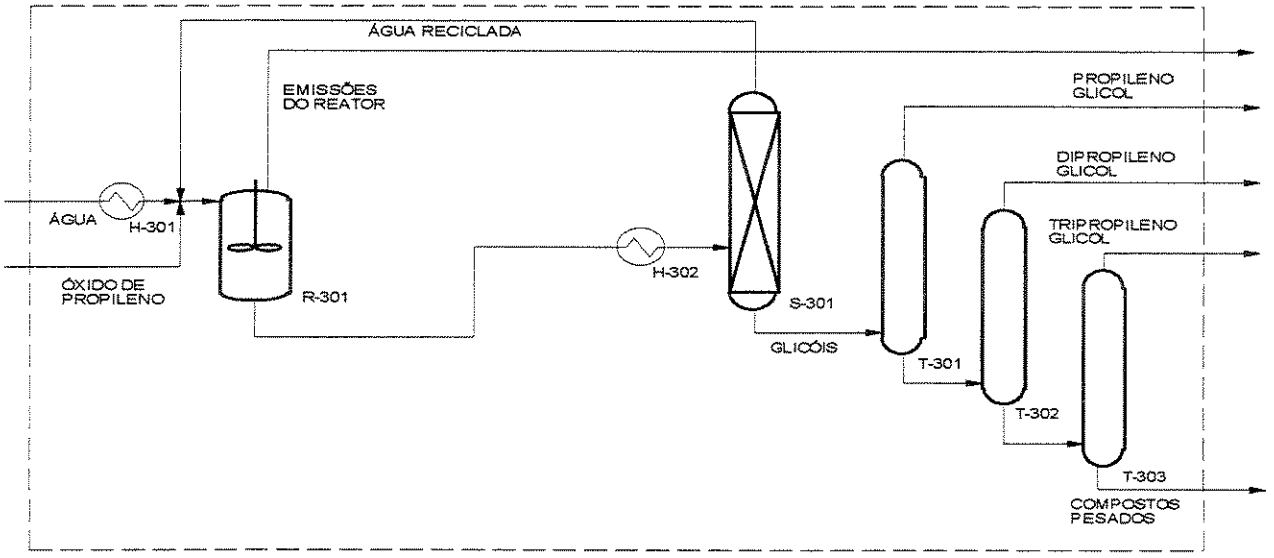


Figura 2 – Fluxograma do processo

Óxido de propileno e água são misturados numa etapa inicial numa razão molar 1:15. O efluente do reator é separado em uma coluna de desidratação. Na seqüência uma série de colunas de destilação a vácuo separam os glicóis (mono, di e tripropilenoglicol). Devido a exotermicidade da reação a temperatura do efluente do reator alcança cerca de 200°C.

A Tabela 2 fornece os dados ambientais necessários para computar os indicadores a seguir descritos. Como não existem dados na literatura sobre os impactos do propilenoglicóis superiores (di e tri), foram utilizados, para ambos, os mesmos dados do propilenoglicol (consideraremos os três como um único composto).

Serão consideradas as seguintes categorias de indicadores ambientais: Potencial de Redução dos Recursos Abióticos (RRA), Potencial de Toxicidade Humana por efluentes Gasosos (THG), Potencial de Toxicidade Humana por efluentes Líquidos (THL), Potencial de Toxicidade Humana por efluentes Sólidos (THS), Potencial de EcoToxicidade Aquática (ETA), Potencial de EcoToxicidade Terrestre (ETT), Potencial de Formação de Oxidantes Fotoquímicos (FOF).

Tabela 2 – Fatores de Potenciais de Impacto

POTENCIAIS DE IMPACTO	ÓXIDO DE PROPILENO	PROPILENO GLICOL
Exergia (kJ/mol)	1914	1803
Fator de THG (kg 1,4 DCB eq./ kg)	1,3 E 3	—
Fator de THL (kg 1,4 DCB eq./ kg)	2,6 E3	—
Fator de THS (kg 1,4 DCB eq./ kg)	5,9 E 2	—
Fator de ETA (kg 1,4 DCB eq./ kg)		
Ar	3,7 E –2	—
Água	4,0 E 0	—
Solo industrial	4,8 E -1	—
Fator de ETT (kg 1,4 DCB eq./ kg)		
Ar	1,5 E –3	—
Água	6,5 E -4	—
Solo industrial	1,2 E -1	—
Fator de FOF (kg etileno eq./ kg)	—	0,457

O Potencial de Redução dos Recursos Abióticos para cada corrente do processo é dado pela Equação (1) onde: f1 e f2 são parâmetros utilizados com o valor "default" de 1, x(i) e P(i) são, respectivamente, a vazão molar e a Exergia para a espécie química i e Pmix é o valor do Potencial de Redução dos Recursos Abióticos para uma corrente de processo considerada.

O Potencial de Toxicidade Humana para cada corrente do processo, depende do compartimento ambiental em que esta corrente é emitida (ar, água ou solo) e é dado pela Equação (1) onde: f1 e f2 são parâmetros utilizados com o valor "default" de 1, x(i) e P(i) são, respectivamente, a vazão mássica e o fator de caracterização para o compartimento ambiental considerado para a espécie química i e Pmix é o valor do Potencial de Toxicidade Humana (por efluentes gasosos, líquidos ou sólidos), para a corrente de processo considerada.

Os Potenciais de EcoToxicidade Aérea e Terrestre para cada corrente do processo são dados pela Equação (1) onde: f1 e f2 são parâmetros utilizados com o valor "default" de 1, x(i) e P(i) são, respectivamente, a vazão mássica e o fator de caracterização (aéreo ou terrestre) para a espécie química i no compartimento ambiental em que a corrente é emitida e Pmix é o valor do Potencial de EcoToxicidade (Aérea ou Terrestre) para a corrente de processo considerada.

O Potencial de Formação de Oxidantes Fotoquímicos para cada corrente do processo é dado pela Equação (1) onde: f1 e f2 são parâmetros utilizados com o valor "default" de 1, x(i) e P(i) são, respectivamente, a vazão mássica e o fator de caracterização para a espécie química i e Pmix é o valor do Potencial de Formação de Oxidantes Fotoquímicos para a corrente de processo considerada.

A Figura 3 mostra o fluxograma simplificado do processo para o qual foi feita AIA, bem como apresenta a **Spreadsheet** com os valores das categorias de impacto ambiental consideradas para cada corrente do processo, juntamente com o IAP de cada corrente e do processo completo.

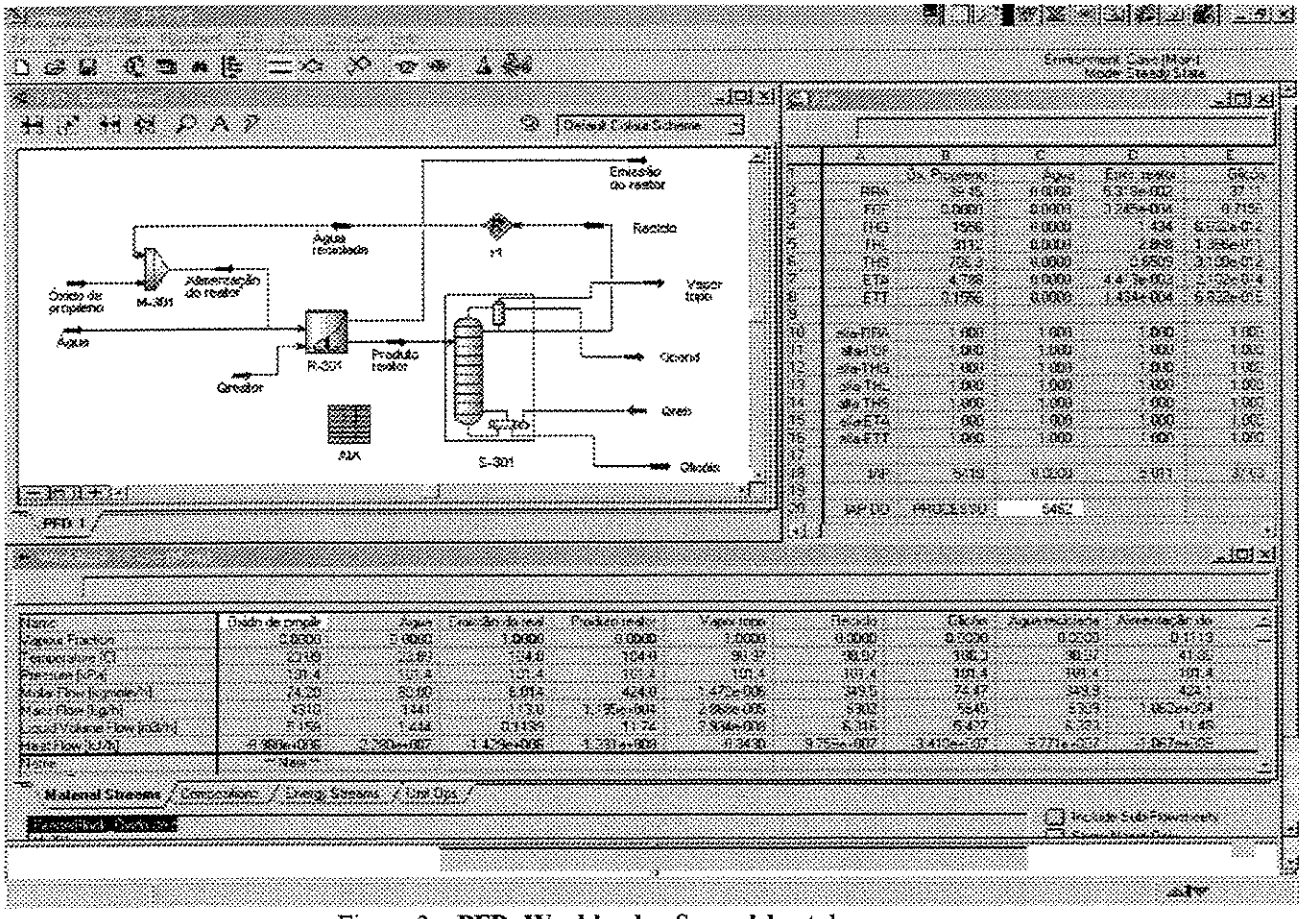


Figura 3 – **PFD, Workbook** e **Spreadsheet** do processo

A Figura 3 apresenta o fluxograma do processo em estado estacionário. A passagem para o regime dinâmico é feita, com alguns cuidados na modelagem. Com o modelo rodando em regime dinâmico, é possível analisar o comportamento dos indicadores de impacto ambiental em situações de operação em regime transiente, como partida e paradas, ou em relação à perturbações provocadas nas variáveis de processos.

5.CONSIDERAÇÕES FINAIS

O projeto de novas unidades de processo químico requer que uma Análise de Impacto Ambiental seja feita em conjunto com a tradicional avaliação de viabilidade econômica. Isto também deve ser uma atitude considerada no desenvolvimento de políticas operacionais de forma a garantir que a operação da unidade seja feita com um acompanhamento permanente do desempenho ambiental.

Em ambos os casos, a utilização de simuladores comerciais precisa ser feita com algumas adequações. Neste trabalho, apresenta-se um caso didático do uso do HYSYS aplicado com a finalidade de quantificar o impacto ambiental de um processo químico.

Os resultados obtidos permitem ao usuário quantificar os principais indicadores de impacto ambiental de forma a poder tomar decisões durante o projeto para a redução de compostos nocivos ao ambiente, bem como atuar no monitoramento de uma planta visando manter sua operação dentro dos padrões ambientais legais.

6.BIBLIOGRAFIA

AZAPAGIC A., Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation, *Chem. Eng. J.*, vol. 73, p. 1-26, 1999.

AZAPAGIC A. e CLIFT R., The application of life cycle assessment to process optimisation, *Comp. and Chem. Eng.*, vol. 23, p. 1509-1526, 1999.

BAUER, P. E. e MACIEL FILHO, R. Metodologias de avaliação do impacto ambiental para o projeto e a operação de processos químicos. II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL, Florianópolis, SC, 1999.

BURGUESS, A. A. e BRENNAN, D. J., Application of life cycle assessment to chemical processes, *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, p. 2589-2604, 2001.

CANO-RUIZ, J. A. e MCRAE, G. J., Environmentally conscious chemical process design, *Ann. Rev. Energy Environ.*, v. 23, p. 499-523, 1998.

CURRAN M. A., Environmental Life-Cycle Assessment, McGraw-Hill, New York, 1996.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall Inc, 1999.

HEIJUNGS R. e KLEIJN, R., Numerical approaches towards life cycle interpretation: five examples, WP-SSP Working Paper 2000.001, Centre of Environmental Science (CML), Leiden University, The Netherlands, 2000.

HERTWICH E. G., PEASE, W. S. e KOSHLAND, C. P., Evaluating the environmental impact of products and production processes: a comparison of six methods, *Sci. Total Environ.*, v. 196, p. 13-29, 1997.

ISO International Standard 14040, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and framework, International Organisation for Standardisation (ISO), Genebra, 1997.

JACKSON T. e CLIFT R., Where's the profit in industrial ecology, *J. Ind. Ecol.*, vol. 2, p. 3-5, 1998.

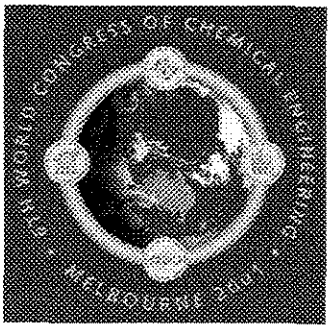
VIGNES, R. P., Use Limited Life-Cycle Analysis for Environmental Decision-Making, *Chem. Eng. Prog.*, p. 40-54, Feb 2001.

Apêndice B - Trabalho apresentado no
6th World Congress of Chemical Engineering
23 a 27 de setembro de 2001
Melbourne – Australia

Operating Procedures Validation with Dynamic Simulation

P.E. Bauer [1] and R. Maciel Filho [2]

[1] Department of Chemical Engineering
Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul
90619-900 - Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brazil
[2] College of Chemical Engineering
State University of Campinas
13081-970 - Campinas - São Paulo - Brazil



The ***Operating Procedures Synthesis*** **(OPS)** is a problem that have been investigated a long time since the pioneering works concentrated on pump and valves operations subject to simple constraints. Since then, the research effort have been focused on: 1) application of Artificial Intelligence techniques for efficient off-line generation of operating procedures which are feasible with respect to physical, temporal, mixing, quantitative or performance constraints on continuous and batch processes or 2) using optimisation methods alone or combined with AI tools.
However, very little work on ***Operating Procedure Validation*** **(OPV)** was made until now. The Validation step is a critical complementary activity to a procedure generation in order to certify that all constraints not well accounted during the synthesis phase are accomplished along all the operation. In this paper we propose an OPV methodology based on a commercial dynamic simulator (HYSYS.Plant). The results of the application to an industrial case study (the propylene glycol production) are presented. This case deals with the monitoring the different modes of start-up operating procedure of the reactor system (two CSTR in series).

INTRODUCTION

The ***Operating Procedure Synthesis*** (OPS) is an open problem in chemical processes. The modern plants are becoming more highly integrated and the requirements are increasing for a safety and profitable operation while satisfying quality and environmental standards.

During the whole life-cycle of a chemical plant the operational performance (quality, safety, health and environmental requirements) must be assured. Beyond the normal operation a number of stages take place in transient conditions. The principals transients stages are start-up, shutdowns and specifications changes on raw materials and products.

The start-up is one of the most complex operational tasks in industrial practice because of the simultaneous and related changes in several process variables. These dynamic conditions led almost times to the generation of large quantities of off-specification products and the traditional aim was to minimise the time required. Nowadays another concerns are bringing more restrictions to this practice. Otherwise the dynamic process model required to describe a plant start-up is much more complex than a model to represent the normal condition operation. During the life cycle a chemical plant usually go through interchanging steps like start-up (dry, cold, warm and hot), normal operation and shutdown (cold and hot).

The problem of OPS can be viewed as a generation of a sequence of actions which bring the process from some initial state to a goal state, subject to safety, environmental and economical constraints. There are a lot of paths to go from the initial state until to the goal state.

However, an additional and complementary activity to a procedure generation is the ***Operating Procedure Validation*** (OPV) in order to certify that all constraints not well accounted during the synthesis phase are accomplished along all the operation.. This paper concerns with an OPV methodology based on a commercial simulator software (HYSYS.Plant).

REVIEW OF PREVIOUS WORK

The problem of OPS related to chemical processes was first addressed by Rivas and Rudd [1] and Rivas, Rudd and Kelly [2]. They proposed an synthesis algorithm where the system was represented by a network of valves and connectors, forming a hierarchy of goals.

O'Shima [3,4] and Foulkes et al. [5] extended the original problem proposed by Rivas and Rudd.

Ivanov et al. [6,7] presented an algorithm for the optimal start-up for chemical processes for further application on process control systems.

Kinoshita et al. [8] defined the OPS as a state transition problem. They introduced the notion of decomposition of a chemical process into subsystems each one formed by few connected units. A sequence of state transitions was generated for the subsystem, without considering interaction between related subsystems.

Fusillo and Powers [9,10,11] developed the first formal theory for OPS problem. A major contribution of this work was the introduction of concept of ***stationary state***, or a state where the operating goals are partially met. These states can be used as one of intermediate target states between the initial state and the goal state, during start-ups and shutdowns. The characteristics that the stationary states have was defined as:

1. The system is at steady state or the change is very slow.
2. Physical connection between a subsystem and its neighbours is closed.
3. The values of the state variables lie between the values of the initial state and the final state.

Lakshmanan and Stephanopoulos [12,13,14] proposed a hierarchical object-oriented modelling framework for operational states and equipment flowsheets. Their methodology involved identifying stationary states and using means/ends analysis to plan procedures for bringing the system between these intermediate stationary states.

Crooks and Macchietto [15] presented a prototype of a computer aided procedure synthesis system for batch and semi-continuous plant operations.

Aelion and Powers [16] included the flowsheet structure changes in their algorithm for OPS. Their approach proposed structural modifications aimed specifically at creating stationary states. Aelion and Powers [17] presented a methodology for a qualitative identification families of inherently stable chemical operations and to establishing design rules for the generation of stable stationary states.

Naka, Lu and Takiyama [18] presented a methodology for process start-up by modifying the process structure, adjusting the process behaviour and adding more facilities. An ***controlled group unit*** (CGU) concept was defined as a group of inter-connected unit surrounded by a number of valves.

Li, Lu and Naka [19] and Asprey et al. [20,21] introduced the ***non-linear programming*** (NLP) approach to the OPS problem. This approach provided insights not only on "physically feasible" plans but explicitly accounted the time optimality.

As presented, the research has gone a long road in solving OPS problem. However, one aspect appears to be clear: the methodologies proposed for OPS in the recent research focused on a too abstract mathematical and symbolic formalism, but ignored the physical and chemical phenomena involved on the chemical processes, or the ***declarative knowledge***, as pointed by Amundson [22]. Equally, none of these methodologies foresee the utilisation of accumulated experience with similar situations) or the ***procedural knowledge***, also according Amundson [22]. Hereby, several operational situations proved effective are not considered with higher priority and infeasible alternatives in practice are considered too. Besides, very little work on Operating Procedure Validation (OPV) was made until now (Crooks and Macchietto [15]).

In fact with the now available dynamic process simulators it is possible to generate and validate operating procedures that can be actually implemented [23]. Moreover, these simulators associated with techniques of dynamic optimisation can led to optimal operating procedures with respect to time or cost.

Besides, this approach provides the account of another aspects not yet addressed, as environmental impact during the start-up of the chemical process.

METHODOLOGY PROPOSED

The first task in an OPV study is the decomposition of a large scale plant into subsystems appears to be a practice adopted by the researchers (Kinoshita et al. [8], Fusillo and Powers [9,10,11], Verwijs et al. [24], Naka, Lu and Takiyama [18]). Each subsystem has control and processing devices. The control elements are valves, pumps, sensors and actuators and each processing unit realise one operation like reaction, separations, mixing, heating/cooling, and so on. Normally, the subsystems are connected by valves that can isolate each these subsystem. Then the application of a start-up operating procedure can be confined on a single subsystem.

Few studies involving start-up operating procedure of unit operations are reported in the literature being related only to reactors (Verwijs et al. [24]) and distillation units (Severa [25]). An important distinction can be made between ***reversible*** and ***irreversible unit operations*** (Verwijs et al. [24]): a ***reversible unit*** can be operated stand-alone, without any stream entering or exiting the unit. This is due to the concept of ***simultaneous inverse operations*** (Fusillo and Powers [9]), where a transformation occurs on one part of the system and the inverse transformation is performed in another connected part of the process. A good

example of reversible operation is a distillation column where evaporation occurs at the bottom of the unit and condensation is performed at the top. Usually the ***reversible units*** are put into operation first.

Irreversible unit operations do not have ***simultaneous inverse operations*** and normally are started up by introducing the convenient feed and by discharging the effluent stream into the downstream unit.

The reactors usually have an irreversible behaviour and the case of CSTR in series will be seen with more detail. Very few studies were conducted to analyse the start-up of this type of reactor (Mason and Piret [26,27], Patel, Chou and Fan [28] and Fogler [29]) and none of these works have dealt with a complete start-up operating procedure.

One good start-up strategy for a continuous reactor system (Verwijs et al. [24]) is to include in a recycle loop, together with its feed system and the downstream units. This procedure creates an additional intermediate ***stationary state*** with respect to the required initial reactor conditions. At reaching the required operating conditions, the reactor system can be put into the production state safely. One additional point studied was about the distinct modes which the CSTR in series can be started up, including batch, series and parallel modes.

CASE STUDY

The case study considered in this work is the production of propylene glycol by hydrolysis of propylene oxide. The complete plant includes a series of process steps involving mainly the reactions of propylene partial oxidation with air or oxygen and the final propylene oxide hydrolysis. This is a well known process (Fogler [29]).

As described previously it is possible to decompose this process in smaller parts that can have isolated start-ups. For sake of brevity, attention is focused on propylene oxide reaction area which is normally composed of two CSTR in series as shown in Figure 1.

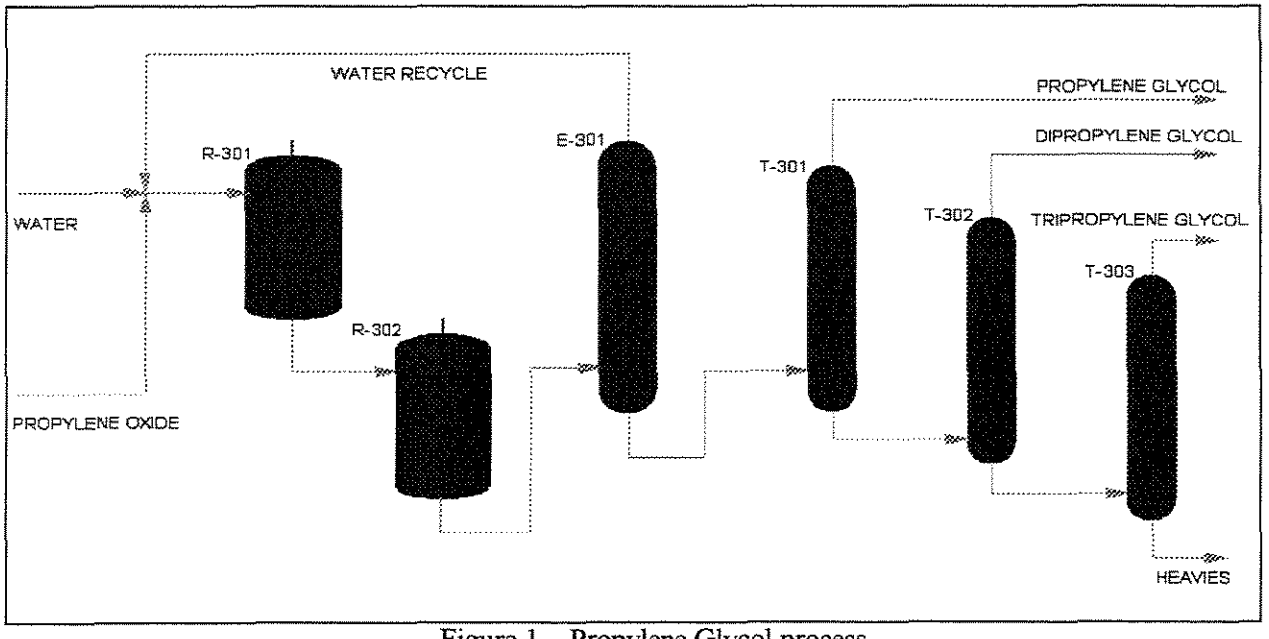


Figure 1 – Propylene Glycol process

In practice, the first task is to fill the processing unit with the required material to be processed and execute the inventory control to attain the operating conditions by handling the flow rates of the input and output streams. Next the material and heat balance control is performed. This sequence is made searching for ***stationary states***.

Propylene oxide and water are mixed in a initial stage at 1:15 molar ratio. The reactors effluent is stripped of water in the dehydration columns (up to four columns). Next, a series of vacuum distillation columns separate the mono, di and tri propylene glycols. Due to the exothermic reaction, the reactor effluent temperature will be at about 200 °C.

The main concern is with the monitoring of the start-up of the chemical reactors R-301 and R-302, two CSTR with a heat exchanger operated in series. As stated by Ratto and Paladino [30] some different types

of start-ups may be considered. Specifically, the following cases were simulated on a dynamic simulator (HYSYS.Plant):

-dry start-up: where the reactors system initially has no reactants and is inerted with nitrogen. The system is first feed with the water stream at some intermediate temperature until the specified reactors level be reached. When the flow rate and the reactors temperature stabilise the feed of propylene oxide start and the heat exchange is switched on.

-hot start-up: when the reactor temperature is at the normal condition but the conversion is lower. This situation occur when the reactor has been shut-down for a short time by reducing the propylene oxide and the normal operating condition is recovered, before that the reactor temperature has decreased significantly.

The data set collected involved the variables: reactor pressure, reactor temperature, reactor level, water molar flow rate, propylene oxide molar flow rate, product molar flow rate, propylene glycol molar fraction, coolant flow rate.

In this study it was considered that the steady-state values of the process variables were known a priori. This consideration is reasonable since we can obtain these values easily with the simulator. In the Figure 2 it is shown the steady-state conditions for the reactor system for one situation considered. When the steady-state conditions were not known a priori a different approach must be considered. There are some existing techniques for identification of the steady-state condition (Cao and Rhinehart [31], Brown and Rhinehart [32]). Another study under way is the use of Principal Components Analysis in order to detect the steady-state condition (Bauer and Maciel Filho [33]).

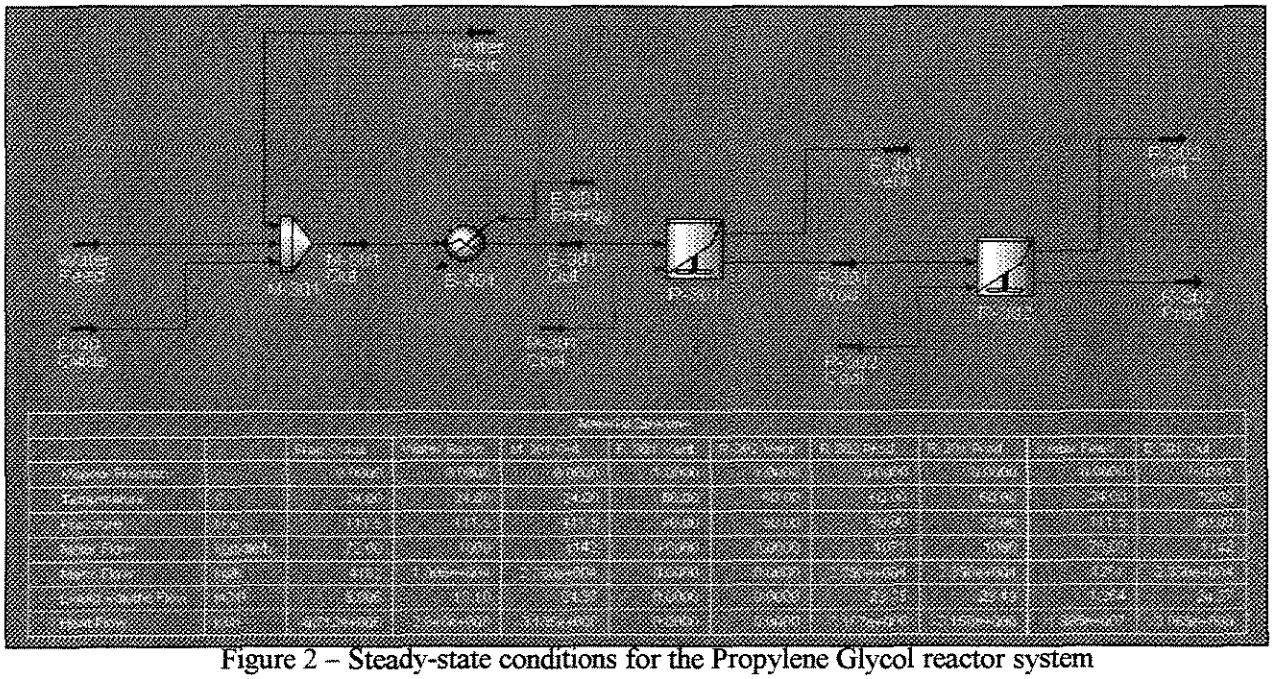


Figure 2 – Steady-state conditions for the Propylene Glycol reactor system

For the steady-state case shown in the Figure 2 it was evaluated the operating procedure strategy for a dry start-up initially with an in series reactor feed mode attending the following steps:

- Initially the reactors are filled with nitrogen utilised previously as inert gas. This information is supplied as a mole fraction of 1 for the nitrogen in the initial holdup.
- The water stream (Water Feed) is charged in the recycle loop including the mixer M-301, the heat exchanger E-301, the two reactors R-301 and R-302 and the dehydration columns (not shown in the Figure 2).
- When sufficient amount of water is charged in the recycle loop, steam is fed into the feed preheater E-301 to increase the reactor inlet temperature until the desired value.
- As soon as the flow rate and the reactor inlet temperature reach the steady state values, the propylene Oxide feed (Prop Oxide stream) is charged to system. For the target state variables it was adopted the 99% criteria of the steady-state values as proposed by Fogler [29].

The Figure 3 shows the PFD for this case. The controllers IC-301 and IC-302 control the liquid level in the reactors by manipulating the reactors exit flow rates. The controllers TIC-301 and TIC-302 control the reactors temperature by manipulating the reactors heat duties.

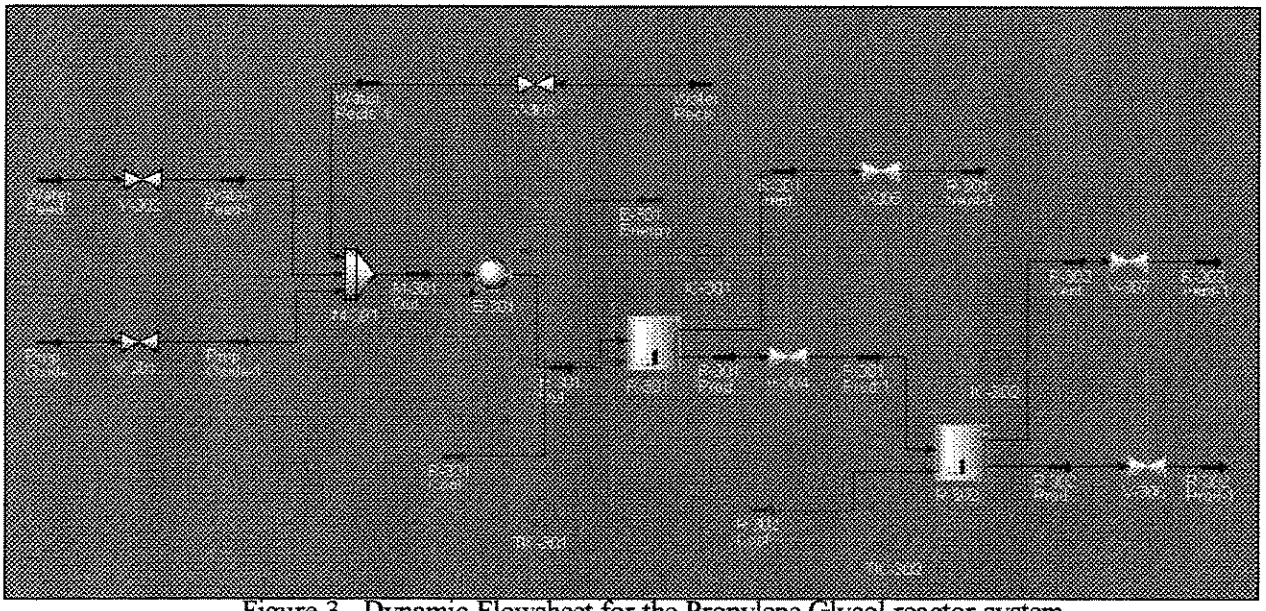


Figure 3– Dynamic Flowsheet for the Propylene Glycol reactor system

Work now in progressing is focused in studying another modes of feed the reactors such parallel and semi-batch modes.

CONCLUDING REMARKS

A methodology for ***Operating Procedure Validation*** (OPV) was outlined. This methodology was based on the process dynamic simulators now available. An application was presented in order to monitor a chemical process during a start-up procedure. A start-up operating procedure of a chemical reactor system with two CSTR in series is used to illustrate this approach. The partial results of work under way reveal that this methodology is a very suitable auxiliary technique in performing the validation and verification of any operating procedure. Specifically it was already observed that:

- -It is possible to decompose a large scale plant into several subsystems each one being able to have confined start-ups. Each subsystem is isolated from others by valves.
- -In subsystems it is convenient to distinguish between ***reversible*** and ***irreversible unit operations***. Normally the reversible unit operations are started up first. When these reversible operations reached a stationary state, the irreversible units are put into operation and finally the different subsystems are lined up.
- -The application of this approach is straightforward when it is known the steady-state conditions a priori. When this is not the case an additional technique must be used in order to detect the any intermediate stationary state.
- -Specifically with respect to continuous stirred tank reactors several modes of start-up can be used. The results and conclusions are specific in terms of the reactions set and reactor network and any generalisation of the observations can be seen with care.
- -It possible to evaluate the environmental impact due to each unit operation by computing the individual eco-vector associated to each process stream. These vectors contain the information about the distinct category of environmental impact.

Work is progressing to apply this approach to another process using different unit operations.

References

1 Rivas, J.R. & Rudd, D.F. (1974), 'Synthesis of Failure-Safe Operations', *AIChE Journal*, **20** (2), 320-325.

2 Rivas, J.R., Rudd, D.F & Kelly, L.R. (1974), 'Computer-Aided Safety-Interlock Systems', *AIChE Journal*, **20** (2), 311-319.

3 O'Shima, E. (1978), 'Safety Supervision of Valve Operations', *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **11**, 390-395.

4 O'Shima, E. (1983), 'Computer-Aided Plant Operation', *Computers & Chemical Engineering*, 7 (4), 311-318.

5 Foulkes, N.R., Walton, M.J., Andow, P.K. & Galluzzo, M. (1988), 'Computer-Aided Synthesis of Complex Pump and Valve Operations', *Computers & Chemical Engineering*, **12** (9/10), 1035-1044.

6 Ivanov, V.A., Kafarov, V.V., Perov, V.L. & Reznichenko, A..A.. (1980), 'On algorithmization of the Start-up of Chemical Productions', *Engineering Cybernetics*, **18**, 104-110.

7 Ivanov, V.A., Kafarov, V.V., Perov, V.L. & Reznichenko, A..A.. (1981), 'Design Principles for Chemical Production Start-up Algorithms', *Automation and Remote Control*, **41**, 1023-1032.

8 Kinoshita, A., Umeda, T. & O'Shima, E. (1982), 'An Approach for Determination of Operational Procedure of Chemical Plants', *PSE*, **2**, 114-120.

9 Fusillo, R.H. & Powers, G.J. (1987), 'A synthesis method for chemical plant operating procedures', *Computers & Chemical Engineering*, **11**, 369-382.

10 Fusillo, R.H. & Powers, G.J. (1988), 'Operating procedure synthesis using local models and distributed goals', *Computers & Chemical Engineering*, **12**, 1024-1034.

11 Fusillo, R.H. & Powers, G.J. (1988), 'Computer-Aided Planning of Purge Operations', *AIChE Journal*, **34**, 558-566.

12 Lakshmanan, R. & Stephanopoulos, G. (1988), 'Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - I Hierarchical, Structured Modelling for Nonlinear Planning', *Computers & Chemical Engineering*, **12** (9/10), 985-1002.

13 Lakshmanan, R. & Stephanopoulos, G. (1988), 'Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - II A Nonlinear Planning Methodology', *Computers & Chemical Engineering*. **12** (9/10), 1003-1021.

14 Lakshmanan, R. & Stephanopoulos, G. (1990), 'Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - III Planning in the Presence of Qualitative, Mixing Constraints', *Computers & Chemical Engineering*, **14** (3), 301-317.

15 Crooks, C.A. & Macchietto, S. (1990), 'Synthesis and validation of operating procedures for chemical plants', *40th Canadian Chemical Engineering Conference*.

16 Aelion, V.& Powers, G.J. (1991), 'A unified strategy for the retrofit synthesis of flowsheet structures for attaining or improving operating procedures', *Computers & Chemical Engineering*, **15** (5), 349-360.

17 Aelion, V., and Powers, G.J. (1992), 'Evaluation of Operating Procedures Based on Stationary-State Stability', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **31**, 2532-2538.

18 Naka, Y., Lu, M.L. & Takiyama, H. (1997), 'Operational design for start-up of chemical processes', *Computers & Chemical Engineering*, **21** (Suppl.), S899-S903.

19 Li, H.S., Lu, M.L. & Naka, Y. (1997), 'A Two-Tier Methodology for Synthesis of Operating Procedures', *Computers & Chemical Engineering*, **21** (9), 997-1007.

20 Asprey, S.P., Batres, R., Fuchino, T. & Naka, Y. (1999), 'Mixture Control: Simulation-Based Operations Planning in the Presence of Quantitative Safety Constraints',. *PRESS'99 - 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, 133-138.

21 Asprey, S.P., Batres, R., Fuchino, T. & Naka, Y. (1999), 'Optimal Simulation-Based Operations Planning with Quantitative Safety Constraints', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**, 133-138.

22 Amundson, N.R. et al. (1988), *Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities*, National Academy Press, Washington, DC.

23 Dolph, G. (2000), 'The use of dynamic simulation to develop control strategies for emergency situations', *Computers & Chemical Engineering*, **24**, 1181-1186.

24 Verwijs, J.W., Kösters, P.H., van den Berg, H. & Westerterp, K.R. (1995), 'Reactor Operating Procedures for Startup of Continuously-Operated Chemical Plants', *AIChE Journal*, **41**, 148-158.

25 Severa, J.E. (1973), 'Plant Start-up Problems: Start-up of a Crude/Vacuum Distillation Unit', *Chemical Engineering Progress*, **69** (8), 85-93.

26 Mason, D.R. & Piret, E.L. (1950), 'Continuous Flow Stirred Tank Reactor Systems', *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**, 817-825.

27 Mason, D.R. & Piret, E.L. (1951), 'Continuous Stirred Tank Reactor Systems', *Industrial and Engineering Chemistry*, **43**, 1210-1219.

28 Patel, B.B., Chou, S.T. & Fan, L.T. (1995), 'Simulation of waste generation during start-up of an interconnected process network', *10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*, 271-280.

29 Fogler, H.S. (1999), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. Prentice-Hall International Series, London: Prentice-Hall International Inc.

30 Ratto, M. & Paladino, O. (1999), 'Safe Start-up of Controlled CSTRs', *IcheaP-4 The Fourth Italian Conference Chemical and Process Engineering,* Florence, 175-178.

31 Cao, S. & Rhinehart, R.R. (1995), 'An efficient method for on-line identification of steady state', *J. Proc. Cont.*, **5** (6), 363-374.

32 Brown, P.R. & Rhinehart, R.R. (2000), 'Automated steady-state identification in multivariable systems', *Hydrocarbon Processing*, sept., 79-83.

33 Bauer, P.E. & Maciel Filho, R. (2001), 'Monitoring Complete Chemical Plants using Principal Components Analysis', *IcheaP-5 The Fifth Italian Conference on Chemical and Process Engineering*, paper accepted.

Apêndice C - Trabalho apresentado na
51st Canadian Chemical Engineering Conference
14 a 17 de outubro de 2001
Halifax – Canadá

e

Apresentado para publicação na
Canadian Journal of Chemical Engineering

Monitoring Complete Chemical Plants using Principal Components Analysis

PAULO ERNANI BAUER[1*], RUBENS MACIEL FILHO[2]

[1] Department of Chemical Engineering, PUCRS Brazil.

[2] College of Chemical Engineering, UNICAMP Brazil.

The generation of an Operating Procedure for a chemical process is a very complex problem. Particularly the start-up procedure for a complete chemical plant involves several steps that must having an optimal sequence. One of the main concerns of the start-up procedure is with the on-line steady-state identification. A novel methodology for the automated steady-state identification is presented. The methodology uses a multivariate statistical method the PCA (Principal Component Analysis). This approach allows to monitor the trajectory of the system by turning these steady-states as intermediate target states since its initial state until the pre-specified goal steady-state.

La génération d'un mode opératoire d'un de processus chimique est un problème très complexe. En particulier le procédé de mise en train d'une plan chimie complète implique plusieurs étapes qui doivent ayant un ordre optimal. Un des soucis principaux du procédé de mise en train est avec l'identification d'équilibre en ligne. Une neuf méthodologie pour l'identification d'équilibre automatisée est présentée. La méthodologie utilise une méthode statistique multivariable, le PCA (analyse de composant principal). Cette approche laisse surveiller la trajectoire du système en faisant les états d'équilibre comme les états intermédiaires de cible depuis son état initial jusqu' à l'état d'équilibre préspécifié de but.

Keywords: steady-state; principal component analysis; operating procedure synthesis.

The *Operating Procedure Synthesis* (OPS) is an open problem in chemical processes. design. The modern plants are becoming more highly integrated and the requirements are increasing for a safety and profitable operation while satisfying quality and environmental standards.

The start-up is one of the most complex operational tasks in industrial practice because of the simultaneous and related changes in several process variables. These dynamic conditions led almost times to great amounts of off-spec products and the traditional aim was always to minimise the time required. Nowadays another concerns are bringing more restrictions to this practice. Otherwise the dynamic process model required to describe a plant start-up is much more complex than a model to represent the normal conditions operation. During its life cycle, a chemical plant usually go through interchanging steps like start-up (dry, cold, warm and hot), normal operation and shutdown (cold and hot). The problem of OPS for the start-up of a chemical plant can be viewed as the generation of a sequence of actions which bring the process from some initial state to a goal state, subject to safety, environmental and economical constraints. There are a lot of paths to go from the initial state until to the goal state. A main concern in this problem is how is possible detect the approach to the goal state and how to monitor the trajectory between these states. This

paper concerns with the usage of *Principal Components Analysis* (PCA) to realise these tasks.
The paper is organised as follow: first a review of the pertinent literature is made, along with some basic definitions. Next, a case study is described. Then an analysis of operating mode is presented, with the identification of the steady-states. Finally, some preliminary observations are discussed and the future work is outlined.

Review of previous work

THE OPERATING PROCEDURE SYNTHESIS

The problem of OPS related to chemical processes was first addressed by Rivas and Rudd (1974, 1975) and Rivas, Rudd and Kelly (1974). They proposed a synthesis algorithm where the system was represented by a network of valves and connectors, forming a hierarchy of goals.
O'Shima (1978, 1983) and Foulkes et al. (1988) extended the original problem proposed by Rivas and Rudd.
Ivanov et al. (1980, 1981) presented an algorithm for the optimal start-up for chemical processes for further application on process control systems.
Kinoshita et al. (1982) defined the OPS as a state transition problem. They introduced the notion of decomposition of a chemical process into subsystems each one formed by few connected units. A sequence of state transitions was generated for the subsystem, without considering interaction between related subsystems.
Fusillo and Powers (1987, 1988a, 1988b) developed the first formal theory for OPS problem. A major contribution of this work was the introduction of concept of *stationary state*, or a state where the operating goals are partially met. These states can be used as one of intermediate target states between the initial state and the goal state, during start-ups and shutdowns. The characteristics that the *stationary states* have was defined as:
1. The system is at steady-state or the change is very slow.
2. Physical connection between a subsystem and its neighbours is closed.
3. The values of the state variables lie between the values of the initial state and the final state.

Lakshmanan and Stephanopoulos (1988a, 1988b, 1990) proposed a hierarchical object-oriented modelling framework for operational states and equipment flowsheets. Their methodology involved identifying stationary states and using means/ends analysis to plan procedures for bringing the system between these intermediate *stationary states*.
Aelion and Powers (1991) included the flowsheet structure changes in their algorithm for OPS. Their approach proposed structural modifications aimed specifically at creating stationary states.
Aelion and Powers (1992) presented a methodology for a qualitative identification families of inherently stable chemical operations and to establishing design rules for the generation of stable *stationary states*.
Naka, Lu and Takiyama (1997) presented a methodology for process start-up by modifying the process structure, adjusting the process behaviour and adding more facilities. An *controlled group unit* (CGU) concept was defined as a group of inter-connected units surrounded by a number of valves that can be operated independently from the rest of the plant with the ability to include one or more *stationary states*.

Li, Lu and Naka (1997) and Asprey et al. (1999a, 1999b) introduced the *non-linear programming* (NLP) approach to the OPS problem. This approach provided insights not only on "physically feasible" plans but explicitly accounted the time optimality.
As presented, the research has gone a long road in solving OPS problem. However, one aspect appears to be clear: the methodologies proposed in the recent research focused on a too abstract mathematical and symbolic formalism, but ignored the physical and chemical phenomena involved on the chemical processes, or the *declarative knowledge*, as pointed by Amundson (1988). Equally, none of these methodologies foresee the utilisation of accumulated experience with similar situations) or the *procedural knowledge*, also according Amundson (1988). Hereby, several operational situations proved effective are not considered with higher priority and known infeasible alternatives in practice are considered too. In fact with the now available dynamic process simulators it is possible to generate and validate operating procedures that can be actually implemented (Dolph, 2000). Moreover, these simulators associated with techniques of dynamic optimisation can led to optimal operating procedures with respect to time or cost.
Besides, this approach provides the account of another aspects not yet addressed, as environmental impact during the start-up of the chemical process.

PROCESS DECOMPOSITION

The decomposition of a large-scale plant into subsystem appears to be a practice employed by the several researchers (Kinoshita et al., 1982; Fusillo and Powers, 1987, 1988a, 1988b; Verwijs et al., 1995; Naka, Lu and Takiyama, 1997). Each subsystem has control and processing devices. The control elements are valves, pumps, sensors and actuators and each processing unit realise one operation like reaction, separations, mixing, heating/cooling, and so on. Normally, the subsystems are connected by valves that can isolate each one of these subsystem. Then the generation of the start-up operating procedure can be confined on each single subsystem.
Few studies involving start-up operating procedure of unit operations are reported in the literature, all being related only to reactors (Verwijs et al., 1995) or distillation units (Severa, 1973).
An important distinction can be made between *reversible* and *irreversible unit operations* (Verwijs et al., 1995): a *reversible unit* can be operated stand-alone, without any stream entering or exiting the unit. This is due to the concept of *simultaneous inverse operations* (Fusillo and Powers, 1987), where a transformation occurs on one part of the system and the inverse transformation is performed in another connected part of the process. A good example of reversible operation is a distillation column where evaporation occurs at the bottom of the unit and condensation is performed at the top. Usually the *reversible units* are put into operation first.
Irreversible unit operations do not have *simultaneous inverse operations* and normally are started up by introducing the convenient feed and by discharging the effluent stream into the downstream unit.
The reactors usually have an irreversible behaviour and the case of CSTR in series will be seen with more detail. Very few studies were conducted to analyse the start-up of this type of reactor (Mason and Piret, 1950, 1951; Patel, Chou and Fan, 1995 and Fogler, 1999) and none of these works have dealt with a complete start-up operating procedure.

One good start-up strategy for a continuous reactor system (Verwijs et al., 1995) is to include in a recycle loop, together with its feed system and the downstream units. This procedure creates an additional intermediate *stationary state* with respect to the required initial reactor conditions. At reaching the required operating conditions, the reactor system can be put into the production state safely. One additional point studied was about the distinct modes which the CSTR in series can be started up, including batch, series and parallel modes. In practice, the first task is to fill the processing unit with the required material to be processed and execute the inventory control to attain the operating conditions by handling the flow rates of the input and output streams.
Next the material and heat balance control is performed. This sequence is made searching for *stationary states*.

STATIONARY STATE IDENTIFICATION

A matter for research is how to identify these stationary states due to process variables are noisy and measurements do not settle at one value. There are some existing techniques for identification of these stationary states (Cao and Rhinehart, 1995; Brown and Rhinehart, 2000). However, the success with these techniques needs a previous know-how to choose how many and what key unit variables considered, and the variables time period used for calculation.
Given the current automated process control systems it is possible to measure hundreds of process variables. Although a very large number of variables is available, they are usually very highly correlated. In another words, the space where the process moves has a dimensionality much lower than the number of variables. So another big problem is addressed by the correct reduction of data dimensionality. In practice an experienced operator knows what variables monitor when the process is at its normal operating conditions, but even a very experienced operator can be confused on a start-up procedure. One way to overcome this problem is using a multivariate statistical method like PCA.

PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS

The PCA is a multivariate statistical method that consider the noisy and the correlated measurements of a process and project the data onto a lower dimensionality subspace. In this reduced space, the collinearity of the data set is removed or greatly limited. Several applications of PCA has been reported to solve very different problems, like for example, statistical process control (Kourti, Lee and MacGregor, 1996), statistical monitoring (Kresta, MacGregor and Marlin, 1991; Gallagher, Wise and Stewart, 1996; Zullo, 1996 and Bakshi, 1998), fault diagnosis (MacGregor et al., 1994; Yoon and MacGregor, 2000) and disturbance diagnosis (Raich and Çinar, 1996, 1997).
The conventional PCA is used to analyse the (n x k) matrix **X** which contains n observations on k variables, decomposing **X** into a number of vectors, called principal components. The original data set is transformed on a linear combination of orthogonal vectors along the directions of the principal components. The principal components, also called score variables, are the projections of original variables along these directions and are ordered so that the first few retain most of the variability present on the original data set.

Very good introduction of the application of PCA in process systems engineering are given by Kresta, MacGregor and Marlin (1991) and Raich and Çinar (1996, 1997).
A geometric analogy is presented in Fig. 1 for a three-dimensional problem, where the plane defined by the first two PC retain the most of the variation. When the first two PC contain over 90% of the variance of the original data a loading plot can be obtained by plotting the second loading vector against the first. In a similar way, a score plot is obtained by plotting the second score vector against the first. In Fig. 1 the projection of data points onto the plane shown in the plot (c). The score plot is used to find relationships between the data points. In normal operating conditions (NOC) the data points will fall in a restrict area. Another application of the score plot is to classify the data points.

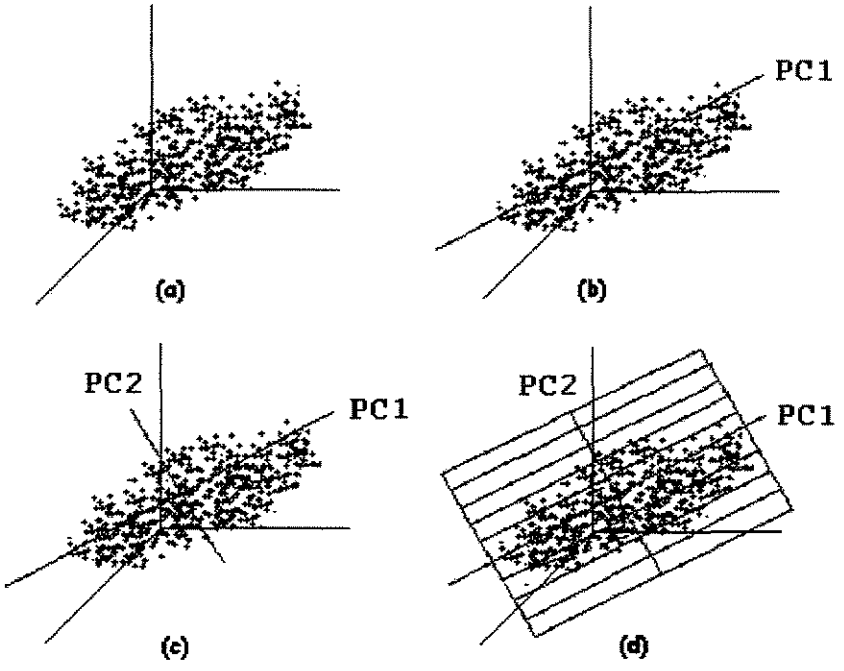


Figure 1- Geometric explanation of PCA

A modified PCA, named multi-way PCA (MPCA), can be used to incorporate an additional dimension. This enhanced method was first addressed by Nomikos and MacGregor (1994) to batch processes and can easily extended to continuous processes. A three-dimensional array $\underline{\mathbf{X}}$ (I x J x K), where the axes i = 1, 2, ...,I; j = 1, 2, ..., J; k = 1, 2, ..., K represent the run number, the variables number and the time, respectively. MPCA is equivalent to unfolding the 3-dimensional array $\underline{\mathbf{X}}$ to form a 2-dimensional matrix **X** (three possible ways), transposing this each matrix when unfolding the array $\underline{\mathbf{X}}$ produces another three matrix. Then there are six possible ways to unfold the array, each one explaining a different type of variability.
As pointed by Li et al. (2000) still lack a recursive PCA (RPCA) to overcome a major limitation of this technique, that is the time-invariant characteristics, while the chemical processes are time-variant.

Case study

PROCESS DESCRIPTION

The case study considered in this work is the production of propylene glycol by hydrolysis of propylene oxide. The complete plant involves a series of process steps involving mainly the reactions of propylene partial oxidation with air or oxygen and the final propylene oxide hydrolysis. This is a well known process (Fogler, 1999).
As described previously it is possible to decompose this process in smaller parts that can have isolated start-ups. For sake of brevity, attention is focused on propylene oxide reaction area as shown in Fig. 2. Propylene oxide and water are mixed in a initial stage at 1:15 molar ratio.

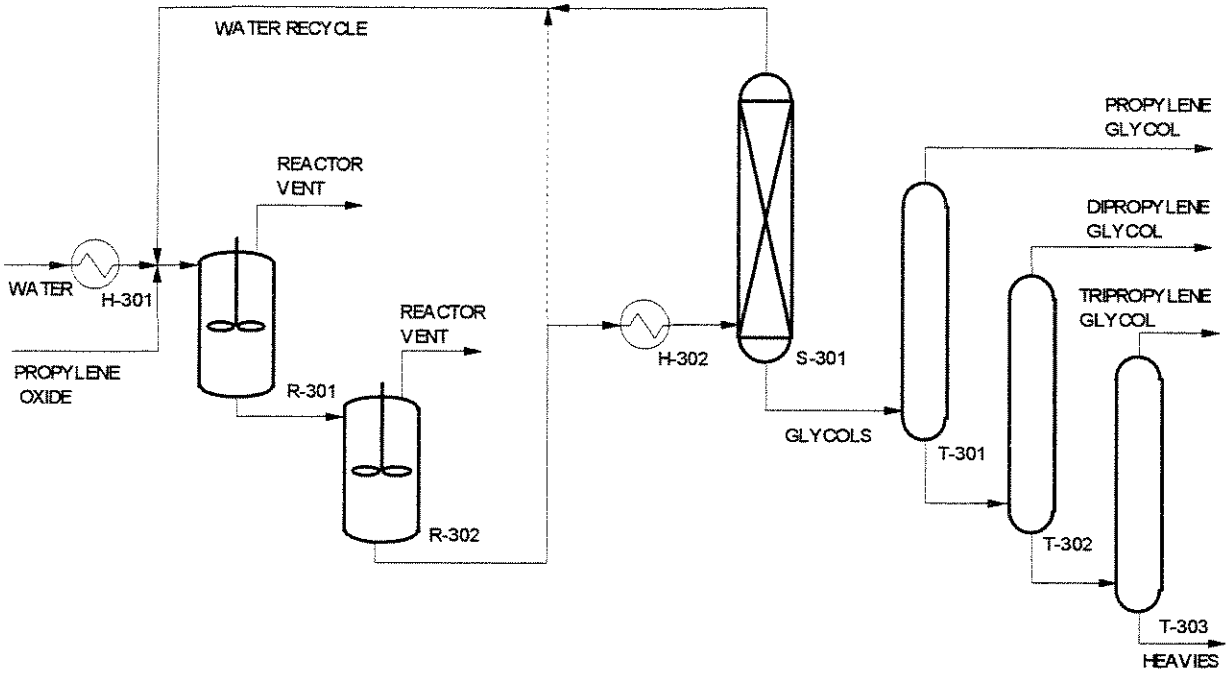


Figure 2 – Propylene Glycol process

The reactor area effluent is stripped of water in a dehydration column. Next a series of vacuum distillation columns is used to separate the mono, di and tri-propylene glycols. Due to the exothermic reaction, the reactor effluent temperature will be at about 200 °C.

THE STARTUP PROCEDURE

One of the main concerns is with the monitoring of the start-up of the chemical reactors R-301 and R-302, two CSTR with a heat exchangers operated in series. As stated by Ratto and Paladino (1999) there are several different types of start-ups that may be considered. Specifically, the following cases were simulated on a dynamic simulator (HYSYS.Plant):

- dry start-up: where the reactor initially has no reactants and is inerted with nitrogen. The system is first feed with the water stream at some intermediate temperature until the

reactor level specified be reached. When the reactor temperature stabilise the feed of propylene oxide start and the heat exchange in the reactor is switched on.

- hot start-up: when the reactor temperature is at the normal operating condition but the conversion is lower. This situation occur when the reactor has been shut-down for a short time by reducing the propylene oxide and the normal operating condition is recovered before that the reactor temperature has decreased significantly.

The data set collected for each reactor involved the following variables: reactor pressure, reactor temperature, reactor level, water molar flow rate, propylene oxide molar flow rate, product molar flow rate, propylene glycol molar fraction, coolant flow rate.

For the steady-state case shown in the Fig. 3 it was evaluated the operating procedure strategy for a dry start-up initially with an in series reactor feed mode attending the following steps:

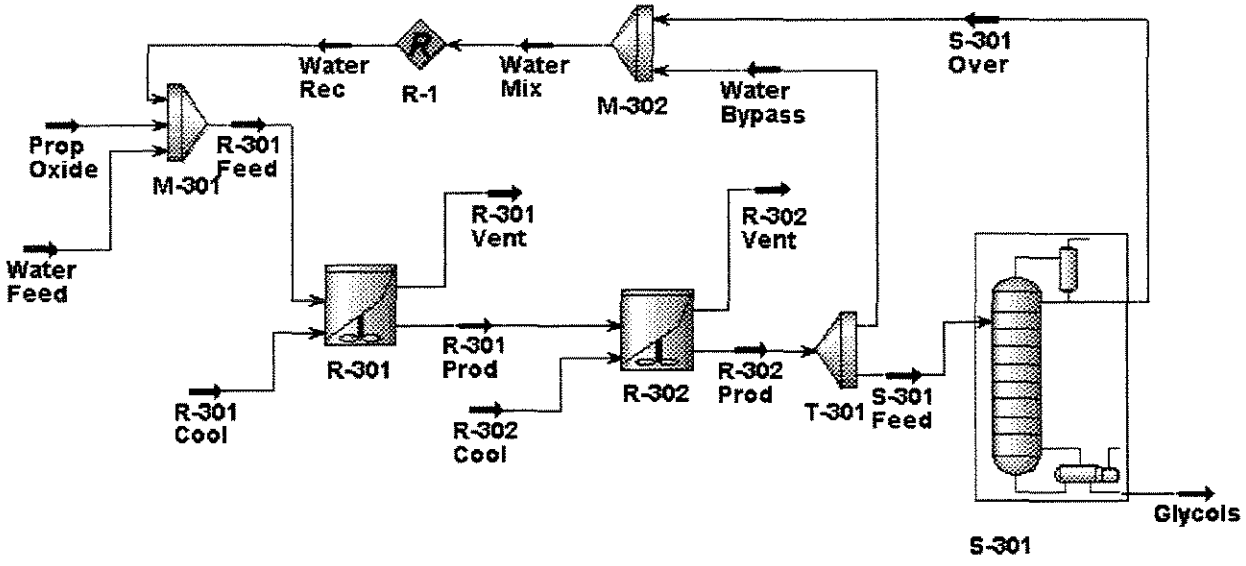


Figure 3 – Steady-state PFD for the reactors loop system

- Initially the reactors are fulfilled with nitrogen utilised previously as inert gas. This information is supplied as a mole fraction of 1 for the nitrogen in the initial holdup.
- The water stream (Water Feed) is charged in the recycle loop including the heat exchanger H-301, the mixer M-301, the two reactors R-301 and R-302 and the by pass of the dehydration column.
- When sufficient amount of water is charged in the recycle loop, steam is fed into the feed preheater H-301 to increase the reactor inlet temperature until the desired value.
- As soon as the flow rate and the reactor inlet temperature reach the steady-state value, the propylene Oxide feed (Prop Oxide stream) is charged to system.

The dynamic PFD for one case studied is shown in the Fig. 4. The controllers LC-301 and LC-302 control the liquid levels in the reactors by manipulating the reactors exit flow rates. The controllers TC-301 and TC-302 control the reactors temperature by manipulating the reactors heat duties.

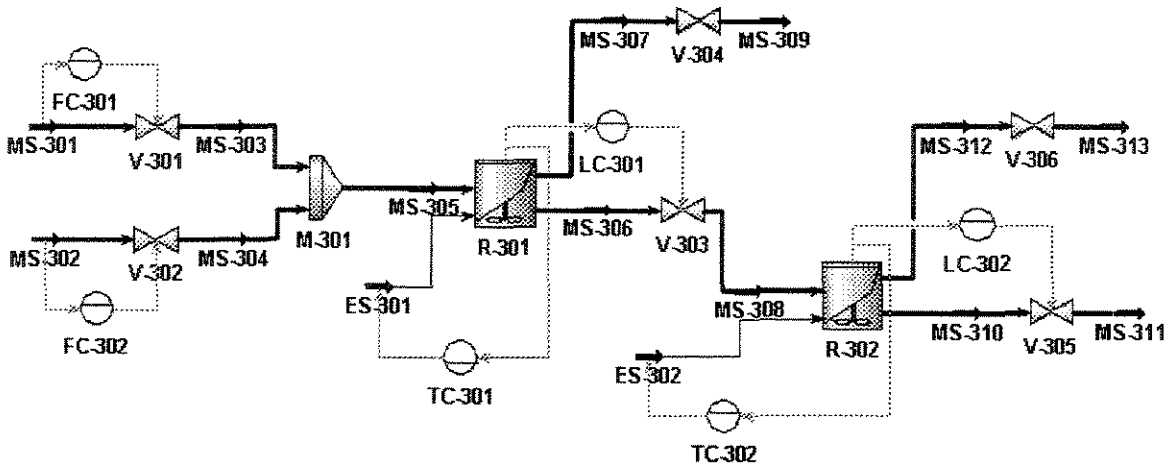


Figure 4– Dynamic Flowsheet for the reactors system

In one of the cases studied, data set provided by the dynamic model consists of about 50 runs with 300 samples each (with sample interval of 1 minute) of 18 process variables. As shown previously, the three-dimensional array **X** (50 x 18 x 300) can be unfolded in different ways. Each horizontal slice is a (18 x 300) matrix containing the trajectories of all the variables from each run. Each vertical slice is a (50 x 18) matrix representing all the variables for all the runs at the same time interval. Each longitudinal slice is a (50 x 300) matrix consisting of trajectories for all runs from each process variable. This type of analysis is very interesting in order to make an categorical characterisation of temporal behaviour of process variables.

The data set was loaded on MATLAB where measurements errors (noisy with normal distribution with zero mean and constant variance) were added. Then it was made the autoscaling where each variable is normalised about its mean by dividing by its standard deviation. Finally a PCA was performed with "princomp" command. One of the most significant output of this analysis is the plot of first two principal components as shown in Fig. 5.

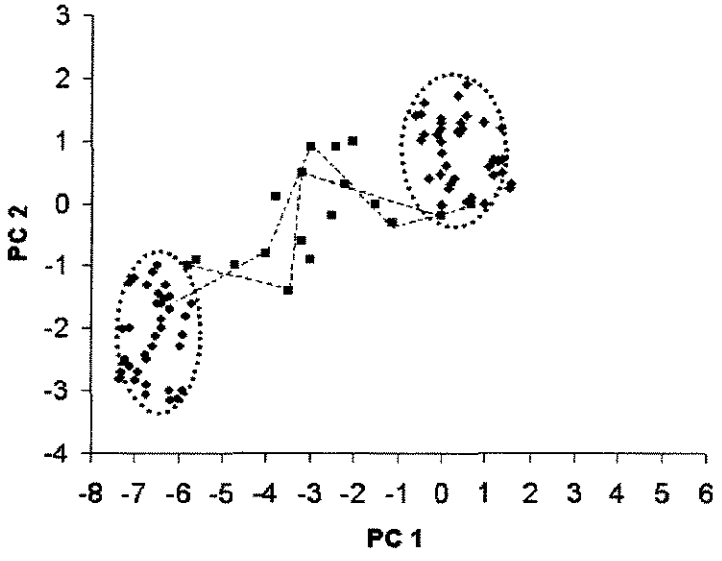


Figure 5- Stationary states on the PC plane

The two stationary state can be identified by the circles. Any transient operation between these two states can be monitored by the path made by the system between the two ellipses.

Equally, it is possible use the transformed information about a multivariate process to create traditional statistical process control (SPC) charts that were originally conceived to be used with univariate process. This procedure will not shown here but may be largely found in the literature.

Concluding Remarks

A novel application of PCA was made in order to monitor chemical process during a start-up procedure. A hot start-up of a chemical reactor is used to illustrate this approach. The partial results of work under way reveal that PCA is a very suitable auxiliary technique in performing the validation and verification of any operating procedure. Specifically it was already observed that:

- The PCA can be used to reduce the dimensionality of the large and highly related data sets of process variables. A few latent variables are sufficient to keep most of information about the process operating under the stationary states conditions.
- The selection of most informative variables can be securely conducted. This analysis prevent any redundancy and discard the need of a priori knowledge.
- The monitoring of process trajectory between the stationary states can be made by plotting the projections of new points of observation over the time on the low dimensional space.
- The multi-way PCA (MPCA) extends the applications to batch process and greatly enhances the analysis of continuous processes.
- The time-variant characteristics of chemical process are not so good represented by conventional PCA. A complete method for recursive PCA (RPCA) is still not well-established.
- The classical statistical process control charts can used by operators. Instead of monitoring several process variables at the same time it is possible just by watching a well known two dimensional plot to evaluate the present and future behaviour of the process.

Work is progressing to make a more integrated use of dynamic process simulator (HYSYS.Plant) and the statistical tool software (MATLAB). Additional improvements are expected to incorporate time-variant characteristics of slow and normal changes of operating conditions.

References

Aelion, V., Powers, G. J., 1991, A unified strategy for the retrofit synthesis of flowsheet structures for attaining or improving operating procedures, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 15, n. 5, pp. 349-360.

Aelion, V., Powers, G. J., 1992, Evaluation of Operating Procedures Based on Stationary-State Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, pp. 2532-2538.

Amundson, N. R., et al., 1988, *Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities.* National Academy Press, Washington, DC.

Asprey, S. P., Batres, R., Fuchino, T. and Naka, Y., 1999a, Mixture Control: Simulation-Based Operations Planning in the Presence of Quantitative Safety Constraints. In: *PRESS'99 - 2nd Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, pp. 133-138.

Asprey, S. P., Batres, R., Fuchino, T. and Naka, Y., 1999b, Optimal Simulation-Based Operations Planning with Quantitative Safety Constraints. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 133-138.

Bakshi, R. H., 1998, Multiscale PCA with Application to Multivariate Statistical Process Monitoring. *AIChE Journal*, Vol. 44, n. 7, pp. 1596-1610.

Brown, P. R. and Rhinehart, R. R., 2000, Automated steady-state identification in multivariable systems, *Hydrocarbon Processing*, sept., pp. 79-83.

Cao, S. and Rhinehart, R. R., 1995, An efficient method for on-line identification of steady-state, *J. Proc. Cont.*, Vol. 5, n. 6, pp. 363-374.

Dolph, G., 2000, "The use of dynamic simulation to develop control strategies for emergency situations". *Comput. chem. Engng.*, Vol. 24, pp. 1181-1186.

Fogler, H. S., 1999, Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed. Prentice-Hall International Series, London: Prentice-Hall International Inc.

Foulkes, N. R., Walton, M. J., Andow, P. K. and Galluzzo, M., 1988, Computer-Aided Synthesis of Complex Pump and Valve Operations, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 12, n. 9/10, pp. 1035-1044.

Fusillo, R. H. and Powers, G. J., 1987, "A synthesis method for chemical plant operating procedures". *Comput. chem. Engng.*, Vol. 11, pp. 369-382.

Fusillo, R. H. and Powers, G. J., 1988a, "Operating procedure synthesis using local models and distributed goals". *Comput. chem. Engng.*, Vol. 12, pp. 1024-1034.

Fusillo, R. H. and Powers, G. J., 1988b, "Computer-Aided Planning of Purge Operations". *AIChE J.*, Vol. 34, pp. 558-566.

Gallagher, N. B., Wise, B. M. and Stewart, C. W., 1996, Application of Multi-Way Principal Components Analysis to Nuclear Waste Storage Tank Monitoring. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 20, Suppl., pp. S739-S744.

Ivanov, V. A., Kafarov, V. V., Perov, V. L. and Reznichenko, A. A., 1980, On algorithmization of the Start-up of Chemical Productions, *Engineering Cybernetics*, Vol. 18, pp. 104-110.

Ivanov, V. A., Kafarov, V. V., Perov, V. L. and Reznichenko, A. A., 1981, Design Principles for Chemical Production Start-up Algorithms, *Automation and Remote Control*, Vol. 41, pp. 1023-1032.

Kinoshita, A., Umeda, T., and O'Shima, E, 1982, An Approach for Determination of Operational Procedure of Chemical Plants, *PSE*, Vol. 2, pp. 114-120.

Kourty, T.; Lee, J. and MacGregor, J. F., 1996, "Experiences with industrial applications of projection methods for multivariate statistical process control". *Comput. chem. Engng.*, Vol. 20, Suppl., pp. S745-S750.

Kresta, J. V., MacGregor, J. F. and Marlin, T. E., 1991, Multivariate Statistical Monitoring of Process Operating Performance. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 69, feb., pp. 35-47.

Lakshmanan, R.; Stephanopoulos, G., 1988a, Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - I Hierarchical, Structured Modelling for Nonlinear Planning. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 12, n. 9/10, pp. 985-1002.
Lakshmanan, R.; Stephanopoulos, G., 1988b, Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - II A Nonlinear Planning Methodology, *Computers & Chemical Engineering.* Vol. 12, n. 9/10, pp. 1003-1021.
Lakshmanan, R.; Stephanopoulos, G., 1990, Synthesis of Operating Procedures for Complete Chemical Plants - III Planning in the Presence of Qualitative, Mixing Constraints. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 14, n. 3, pp. 301-317.
Li, H. S., Lu, M. L. and Naka, Y., 1997, A Two-Tier Methodology for Synthesis of Operating Procedures. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 21, Suppl., pp. S899-S903.
Li, W., Yue, H. H., Valle-Cervantes, S. and Qin, S. J., 2000, Recursive PCA for adaptative process monitoring, *Journal of Process Control*, n. 10, pp. 471-486.
MacGregor, J. F., Jaeckle, C., Kiparissides, C. and Koutoudi, M., 1994, Process Monitoring and Diagnosis by Multiblock PLS Methods, *AIChE Journal*, Vol. 40, n. 5, pp. 826-838.
Mason, D. R. and Piret, E. L., 1950, Continuous Flow Stirred Tank Reactor Systems,, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 42, pp. 817-825.
Mason, D. R. and Piret, E. L., 1951, Continuous Stirred Tank Reactor Systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, pp. 1210-1219.
Naka, Y., Lu, M. L. and Takiyama, H., 1997, Operational design for start-up of chemical process. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 21, n. 9, pp. 997-1007.
Nomikos, P. and MacGregor, J. F., 1994, Monitoring Batch Process Using Multiway Principal Component Analysis, *AIChE Journal*, Vol. 40, n. 8, pp. 1361-1375.
O'Shima, E, 1978, Safety Supervision of Valve Operations, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 11,pp. 390-395.
O'Shima, E, 1983, Computer-Aided Plant Operation, *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 7, n. 4, pp. 311-318.
Patel, B. B., Chou, S. T. and Fan, L. T., 1995, Simulation of waste generation during start-up of an interconnected process network, *10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*, pp. 271-280.
Raich, A. and Çinar, A., 1996, Statistical Process Monitoring and Disturbance Diagnosis in Multivariable Continuous Processes, *AIChE Journal*, Vol. 42, n. 4, pp. 995-1009.
Raich, A. and Çinar, A., 1997, Diagnosis of process disturbances by statistical distance and angle measures. *Computers & Chemical Engineering,* Vol. 21, n. 6, pp. 661-673.
Ratto, M. and Paladino, O., 1999, Safe Start-up of Controlled CSTRs. In *: IcheaP-4 The Fourth Italian Conference Chemical and Process Engineering,* Florence, pp. 175-178.
Rivas, J. R. and Rudd, D. F., 1974, Synthesis of Failure-Safe Operations, *AIChE Journal*, Vol. 20, n. 2, pp. 320-325.
Rivas, J. R. and Rudd, D. F., 1975, Man-Machine Synthesis of Disaster-Resistant Operations, *Operations Research,* Vol. 23, n. 1, pp. 2-21.
Rivas, J. R., Rudd, D. F. and Kelly, L. R., 1974, Computer-Aided Safety-Interlock Systems, *AIChE Journal,* Vol. 20, n. 2, pp. 311-319.
Severa, J. E., 1973, Plant Start-up Problems: Start-up of a Crude/Vacuum Distillation Unit, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 69, n. 8, pp. 85-93.
Verwijs, J. W., Kösters, P. H., van den Berg, H. and Westerterp, K. R., 1995, Reactor Operating Procedures for Startup of Continuously-Operated Chemical Plants. *AIChE Journal*, Vol. 41, pp. 148-158.

Yoon, S. and MacGregor, J. F., 2000, Statistical and Causal Model-Based Approaches to Fault Detection and Isolation, *AIChE Journal*, Vol. 46, n. 9, pp. 1813-1824.
Zullo, L., 1996, Validation and Verification of Continuous Plants Operating Modes Using Multivariate Statistical Methods. *Computers & Chemical Engineering,* Vol. 20, Suppl., pp. S683-S688.