

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Metodologias para Projeto de Processos
Químicos na Solução de Problemas
Ambientais**

TESE DE DOUTORADO

Alencar Heidrich

Porto Alegre

2019

|

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Metodologias para Projeto de Processos
Químicos na Solução de Problemas
Ambientais**

Alencar Heidrich

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Otimização de Processos

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Porto Alegre

2019

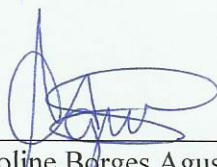
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Metodologias para Projeto de Processos Químicos na Solução de Problemas Ambientais*, elaborada por Alencar Heidrich, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Paulo Ernani Bauer - PUC / RS



Dra. Caroline Borges Agustini - Pós-Doc PPGEQ / UFRGS



Dr. André Domingues Quelhas - Petrobras

*Dedicado à
Mulher da minha vida,
minha esposa Ana Heidrich.*

Agradecimentos

Agradeço imensamente aos meus filhos Heiner Heidrich, Constanza Heidrich e Alana Heidrich, e, muito especialmente, à minha mulher Ana Heidrich. Esta tese de doutorado encerra um ciclo que se iniciou no início de minha carreira, com minha inquietação na busca do conhecimento e no desenvolvimento de ideias no campo da engenharia química. Em todo este tempo, minha família esteve ao meu lado, suportando diversos momentos de ausência. Destaco ainda imensa gratidão à minha esposa que me dedicou seu tempo, superou dificuldades e me ofereceu amor, apoio e vital incentivo, sem os quais este trabalho não teria sido concluído.

Gostaria também de agradecer aos meus Professores e Orientadores Jorge Trierweiler e Marcelo Farenzena, os quais acreditaram persistentemente no potencial deste trabalho, sempre contribuindo com ideias brilhantes para o aprimoramento dos conceitos abordados.

Também não poderia deixar de agradecer a meus amigos e colegas da Unidade de Assessoramento Ambiental do Gabinete de Assessoramento Técnico do Ministério Público do Estado do RS, os quais contribuíram com inúmeras discussões para a construção da ideia central desta tese.

Resumo

Nas últimas décadas, discussões sobre sustentabilidade têm colaborado para muitas iniciativas de proteção ambiental. Avanços sobre normas ambientais e compromissos internacionais têm sido propostos para controlar os impactos ambientais locais e globais. A indústria química tem papel relevante neste cenário. Emissões industriais são descartadas rotineiramente em compartimentos ambientais e, quando essas emissões ultrapassam limites de capacidade de suporte de ecossistemas, danos ambientais são identificados. Esses problemas são enfrentados com o projeto ambientalmente consciente de processos químicos, o qual compreende três elementos-chave: (1) métricas para avaliação ambiental, (2) técnicas de prevenção da poluição e (3) métodos para consideração da variável ambiental no projeto.

Um vasto conjunto de métricas para avaliação ambiental é identificado na literatura. Diferentes propriedades e fundamentos são encontrados nessas várias métricas, o que torna complexo o emprego na análise de processos. Nesta tese, são analisadas em detalhe as propriedades dos índices *Waste Reduction Algorithm* (WAR), *Standard Chemical Exergy* (SCE) e *Sustainable Process Index* (SPI). Um novo índice chamado *Environmental Potential of Emissions* (EPE) foi desenvolvido para agregar as propriedades de WAR e SCE, relevantes para a avaliação de desempenho ambiental de processos químicos.

Esta tese aborda metodologias que empregam o projeto ambientalmente consciente de processos químicos para solução de dois problemas correntes na indústria, a compensação ambiental e a seleção de tecnologias sustentáveis. As metodologias desenvolvidas integram técnicas de prevenção da poluição a problemas de otimização definidos a partir de critérios econômicos e ambientais. Os critérios ambientais são introduzidos por meio de um modelo proposto para permitir a comparação entre o potencial de impacto ambiental do processo e metas estabelecidas.

A aplicação dos métodos desenvolvidos nesta tese revela a efetividade de projetos de integração de processos para reduzir impactos e compensar danos ambientais derivados de processos industriais em operação. A seleção de tecnologias para novos projetos sustentáveis é abordada por método alternativo baseado na avaliação do tempo de retorno para efetivação dos benefícios ambientais alcançados por processos benignos do ponto de vista ambiental. Os resultados desse trabalho são obtidos a partir de estudos de caso baseados em processos químicos típicos.

Abstract

In the last decades, discussions about sustainability have collaborated for many environmental protection initiatives. Advances on environmental regulations and international commitments have been proposed for control of local and global environmental impacts. The chemical industry has an important role in this scenario. Industrial emissions are often discarded on environmental compartments and damages are identified when these emissions exceed the supportability of ecosystems. These problems are faced by the environmentally conscious design of chemical processes which has three key elements: (1) metrics for environmental assessment, (2) pollution prevention techniques and (3) methods to consider the environmental variable in the project.

A broad set of environmental assessment metrics can be found in the literature. Different properties and fundamentals are found in these several metrics making complex the analysis of processes. In this thesis, the properties of the indices Waste Reduction Algorithm (WAR), Standard Chemical Exergy (SCE) and Sustainable Process Index (SPI) are detailed. A new index called Environmental Potential of Emissions (EPE) was developed to aggregate the WAR and SCE properties that have an important role for the environmental performance assessment of chemical processes.

This work addresses methodologies for the use of the environmentally conscious design of chemical processes to solve two actual problems of the industry, the environmental compensation and the selection of sustainable technologies. The developed methodologies integrate the pollution prevention techniques to optimization problems defined from economic and environmental criteria. The environmental criteria are introduced through a proposed model to enable comparison between the environmental impact potential of the process and goals.

The application of the methods developed in this thesis reveals the effectiveness of the process integration design to reduce impacts and to compensate environmental damages from the operation of industrial processes. The selection of technologies for new sustainable designs is addressed by alternative method based on the evaluation of the return time for realization of environmental benefits achieved by benign processes of environmental point of view. The results of this work are achieved from case studies based on typical chemical processes.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos da tese	4
1.3 Limitações do trabalho	5
1.4 Contribuições da tese	5
1.5 Estrutura da tese	7
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica (1) - Métricas para avaliação ambiental de processos químicos	8
2.1 Abordagem de volumes críticos.....	9
2.2 Abordagem de categorias de impacto ambiental	10
2.3 Algoritmo para redução de resíduos (WAR)	20
2.4 Índice de sustentabilidade de processo (SPI).....	21
2.5 Abordagem da exergia	25
2.6 Outras métricas.....	28
2.7 Resumo das métricas ambientais	29
Capítulo 3 - Revisão bibliográfica (2) - Sistemática para projetos de prevenção da poluição	33
3.1 Técnicas de prevenção da poluição.....	35
3.1.1 Economia do átomo.....	35
3.1.2 Substituição de materiais	37
3.1.3 Sistemas de reação	42
3.1.4 Sistemas de separação e reciclo	44
3.1.5 Integração de processos.....	47
3.1.6 Intensificação de processos	52
3.1.7 Boas práticas de engenharia	53
3.2 Consideração ambiental no projeto de processos químicos.....	56
Capítulo 4 - Aspectos relevantes do projeto ambientalmente consciente ..	63
4.1 Métricas utilizadas na função ambiental	64
4.2 Classificação das técnicas de prevenção da poluição	68
4.3 Aplicações do projeto ambientalmente consciente	70
Capítulo 5 - Potencial ambiental de emissões (EPE)	72
5.1 Introduction	73
5.2 Environmental metrics	75
5.3 Acetone process	79
5.4 Quantification of the environmental impact	83
5.5 Environmental potential of emissions	87
5.6 Conclusions	89

Capítulo 6 - Procedimento para compensação de danos ambientais gerados na indústria química	91
6.1 Introduction	92
6.2 Environmental potential of emissions	93
6.3 Environmental compensation procedure	94
6.4 Acetone process case study	97
6.4.1 Acetone process	97
6.4.2 Environmental damage assessment	102
6.4.3 Base line conditions	104
6.5 Pollution prevention design for environmental compensation	105
6.5.1 Superstructure of the mass integration network	107
6.5.2 Objective function	108
6.5.3 Environmental function	110
6.6 Results of the optimization problem	111
6.7 Conclusions	113
6.8 Appendix - Relationships for absorption unit	114
Capítulo 7 - Projeto ambientalmente consciente de processos químicos baseado na predição de danos ambientais	116
7.1 Introduction	117
7.2 Environmentally conscious chemical process design	119
7.3 Environmental potential of emissions - EPE	120
7.4 Environmental return time - ERT	123
7.5 Conceptual application - HDA case study	125
7.5.1 The HDA process	126
7.5.2 Environmental performance data	127
7.5.3 Discussion of the results	128
7.6 Conclusions	129
Capítulo 8 - Conclusões e diretrizes para trabalhos futuros	131
8.1 Conclusões	131
8.1.1 Capítulo 4 - Aspectos relevantes do projeto ambientalmente consciente	131
8.1.2 Capítulo 5 - Potencial ambiental de emissões (EPE)	132
8.1.3 Capítulo 6 - Procedimento para compensação de danos ambientais gerados na indústria química	133
8.1.4 Capítulo 7 - Projeto ambientalmente consciente de processos químicos baseado na predição de danos ambientais	135
8.2 Diretrizes para trabalhos futuros	137
Referências.....	140

Lista de figuras

Figura 1.1: Rede que integra os objetivos e contribuições da tese através dos respectivos capítulos	6
Figura 3.1: Superestrutura de processo que integra unidade de reação, unidades de separação e correntes de reciclo	47
Figura 3.2: Representação gráfica das curvas compostas utilizadas no método <i>pinch</i> para integração energética.	49
Figura 3.3: Representação da superestrutura da rede de integração mássica.	51
Figura 3.4: Conjunto de soluções não-inferiores de Pareto	60
Figura 4.1: Classificação proposta para as técnicas de prevenção da poluição	69
Figura 5.1: Flowsheet of the acetone process case study	80
Figura 5.2: Normalized environmental factors of components for WAR, SCE and SPI	84
Figura 6.1: Trend of the potential of environmental impact of the process subject to damage and compensation	96
Figura 6.2: Flowsheet of the acetone process case study	98
Figura 6.3: Profile of r_{oi} as a function of the source distance for IPA and acetone emissions from the chemical process	103
Figura 6.4: Superstructure of the general mass integration network	106
Figura 6.5: Superstructure of the mass integration network of the acetone process .	107
Figura 6.6: Results of $\min(g_E)$ as a function of θ_C	111
Figura 6.7: Acetone process flowsheet after implementation of the mass integration network	113
Figura 7.1: Flowsheet of the HDA process case study	126
Figura 7.2: Behavior of potential environmental impact under different conditions of gas purge fraction and reactor conversion percentage in the HDA process design... ..	127
Figura 7.3: Behavior of ERT under different conditions of gas purge fraction and reactor conversion percentage in the HDA process design	128

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Classificação dos problemas ambientais em grupos e subgrupos.....	11
Tabela 2.2: Grupos de métricas ambientais, modelos e referências	31
Tabela 3.1: Classificação das emissões industriais	34
Tabela 3.2: Relação entre química verde, catálise e prevenção da poluição	41
Tabela 3.3: Projeto conceitual de processos para minimização de resíduos.....	46
Tabela 3.4: Exemplos de boas práticas de engenharia para prevenção da poluição.....	54
Tabela 3.5: Matriz para aplicação da análise hierárquica de processos.....	59
Tabela 4.1: Quadro comparativo entre propriedades de métricas ambientais	68
Tabela 5.1: Flow rates of fugitive emissions for each unit operation	82
Tabela 5.2: Industrial emissions of hazardous substances estimated for the acetone process case study	83
Tabela 5.3: Characterization factors of the environmental metrics WAR, SPI and SCE	84
Tabela 5.4: Process emissions and potentials of environmental impact.....	85
Tabela 5.5: Sensitivity analysis for the environmental impact metrics	86
Tabela 5.6: Environmental Potential of Emissions (EPE) for the acetone process data	88
Tabela 5.7: Sensitivity analysis for the metrics WAR, SCE and EPE.....	89
Tabela 6.1: Flow rates of fugitive emissions for each unit operation	101
Tabela 6.2: Industrial emissions of hazardous substances estimated for the acetone process case study	101
Tabela 6.3: Pollutants data used to evaluate the environmental damage.....	103
Tabela 6.4: Results of the environmental damage assessment procedure	104
Tabela 6.5: Emissions and potential of environmental impact for base line conditions of the acetone process.....	105
Tabela 6.6: Specifications and values of the hot utilities cost equation	110
Tabela 6.7: Results of the optimization problem for environmental compensation	112
Tabela A.1: Results of the HYSYS simulation and predicted values (y_c) of outlet gas phase compositions for IPA and Acetone (AC).....	115

Notação e Simbologia

A	Área superficial
A_c	Área de troca térmica
A_p	Área superficial de dissipação de poluente
a_{hab}	Área superficial per capita
a_{pro}	Área superficial por unidade de produção
B	Exergia
BCF	Fator de bioconcentração
B_{ch}	Exergia química
B_k	Exergia cinética
B_p	Exergia potencial

B_{ph}	Exergia física
b_{ch}	Exergia química específica
b^0_{ch}	Exergia química padrão específica
C	Concentração
C_{COLD}	Custo de utilidades frias
C_E	Custo energético
CED	Demanda de energia cumulativa
C_{HOT}	Custo de utilidades quentes
C_I	Custo de instalação
C_{IA}	Custo de instalação anualizado
C_{INV}	Custo total de investimento
C_L	Preço de água de reposição
CMA	Concentração máxima aceitável no compartimento ambiental
C_P	Preço de produto
C_S	Custo do solvente
C_s	Concentração do componente no ambiente natural
CSE	Concentração sem efeito observado
C_V	Custo de vapor

C_w	Custo de água de resfriamento
D_c	Diâmetro de coluna
DOP	Domínio de operação
E	Índice de potencial de impacto ambiental
E_a	Energia de ativação
E_{Atom}	Fator de aproveitamento de massa de reagentes em produtos
E_{Factor}	Fator de desperdício de reagentes em produtos
e_D	Demanda energética do recurso mineral
F	Vazão molar de alimentação
F_{EE}	Consumo de energia elétrica
F_m	Vazão mássica de processo
F_{MR}	Taxa de alimentação de recurso mineral
F_P	Vazão molar de produção
F_{Pm}	Vazão mássica de produção
F_{RR}	Taxa de alimentação de matéria-prima renovável
f	Fator de caracterização de potencial de impacto ambiental Fator de efeito, disposição e exposição de poluentes
G	Vazão molar de gás
G^0_f	Energia livre padrão de formação

g	Vetor de restrições de desigualdade
g^E	Função de desempenho ambiental Função de restrição ambiental
H	Entalpia
h	Vetor de restrições de igualdade Altura de fonte de emissões atmosféricas
K	Fator de exposição de poluente Coeficiente de processo de transferência
K_D	Coeficiente de distribuição do soluto no solvente
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
k	Constante cinética
L	Vazão molar de líquido
LC_{50}	Concentração letal
LS	Tempo de vida útil das instalações
M	Peso molecular
m	Constante de equilíbrio líquido-gás
N	Número de estágios da coluna
N_{MO}	Número de funcionários de uma unidade industrial
n	Número de moles
P	Pressão

P^S	Pressão de vapor
R	Constante universal dos gases Vazão molar de reciclo
R_c	Taxa de renovação do compartimento ambiental
R_N	Quantidade utilizada de recurso natural
R_P	Receita anual
r	Taxa de reação
r_a	Fator de anualização
r_o	Índice de unidades de odor
r_{PEI}	Taxa de geração do potencial de impacto ambiental
S	Entropia Fator estérico
S_L	Índice de perda de solvente
S_p	Taxa de renovação do poluente no compartimento
S_{PS}	Índice de potencial do solvente
T	Temperatura
TLV	Concentração de componente no ar, abaixo do qual não há efeito adverso observável
t	Tempo
V	Volume do sistema reacional

v_0	Vazão volumétrica
W	Vazão molar de emissão industrial
w	Vazão mássica de emissão industrial
x	Vetor de variáveis contínuas Fração molar de componente na corrente líquida Distância
x_P	Concentração de poluente
x_{TV}	Concentração de poluente abaixo do qual não é perceptível odor característico
y	Vetor de variáveis binárias Fração molar de componente na corrente gasosa
y_{EI}	Índice de produtividade energética industrial
y_{EM}	Índice de produtividade da matriz energética
y_{PR}	Índice de produtividade da matéria-prima renovável
Z	Vetor de funções objetivo Fator de colisão
z	Função objetivo
α	Fator de ponderação
β	Fator de seletividade do solvente
β_k	Fator de ponderação de problema de otimização multi-objetivo
ε	Limite superior de função objetivo
Φ	Variável potencial em processo de transferência

γ^∞	Coeficiente de atividade em diluição infinita
η	Fração residual de reagente não-convertido
Ω	Vetor de incertezas
ν	Coeficiente estequiométrico
Θ_c	Vetor de períodos de tempo de compensação
θ	Período de tempo
σ	Coeficiente de dispersão atmosférica
τ	Tempo de residência

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho aborda as particularidades da introdução da variável ambiental no projeto de processos químicos. Neste contexto, insere-se a química verde, um conceito que reúne princípios e ferramentas empregados no projeto ambientalmente consciente de processos químicos, com o objetivo de alcançar soluções sustentáveis para as atividades industriais. No entanto, esta não é uma tarefa trivial. Por definição, sustentabilidade é um conceito que compreende desempenho econômico, ambiental e social e, portanto, tem natureza multi-objetivo. Assim, as metodologias utilizadas para equacionar problemas ambientais em processos químicos industriais precisam resolver conflitos entre múltiplos objetivos, frequentemente incorporando critérios subjetivos à solução.

As metodologias desenvolvidas neste trabalho têm o propósito de sistematizar procedimentos para a síntese de medidas corretivas e preventivas empregadas na solução de problemas ambientais tipicamente encontrados na indústria de processos químicos. A seguir, são apresentados os aspectos-chave que motivam o desenvolvimento deste trabalho, os objetivos a serem alcançados na tese, suas limitações, estrutura e contribuições ao desenvolvimento de metodologias para projetos de prevenção da poluição.

1.1 Motivação

Todo processo químico industrial gera algum tipo de impacto ao meio ambiente. O consumo de recursos naturais e a emissão de substâncias estranhas ao ambiente natural, ou mesmo naturais quando em excesso, desencadeiam um processo de adaptação dos ecossistemas a essa nova condição. Esses impactos podem ser locais, quando, por exemplo, a emissão de substâncias tóxicas excede a tolerância de populações de um compartimento ambiental adjacente, ou globais, como no caso das emissões de gases de efeito estufa. Podem ainda serem derivados do processo de uma determinada planta industrial ou de outras atividades que integram a cadeia produtiva ao longo do ciclo de vida do produto. Os efeitos desses impactos podem ser temporários ou persistentes por um largo horizonte de tempo. Por estas razões, os órgãos ambientais das esferas federal, estadual ou municipal determinam

restrições à operação industrial por meio do processo de licenciamento ambiental, com a finalidade de evitar que tais impactos atinjam uma magnitude capaz de exceder os limites da capacidade de suporte dos ecossistemas.

Para atender à regulação ambiental e operar de modo que os impactos produzidos não comprometam o funcionamento dos ecossistemas e de seus serviços ambientais, os processos químicos industriais devem incorporar tecnologias sustentáveis. Entretanto, devido a razões econômicas e operacionais, mesmo processos químicos projetados para atender a objetivos ambientais podem operar periodicamente em uma região próxima às restrições estabelecidas pelos órgãos de regulação ambiental. Quando esses limites operacionais são ultrapassados, as restrições ambientais seguras são violadas, estabelecendo-se o dano ambiental.

A destruição de ecossistemas ou de parte de sua população, como é o caso da supressão de grandes áreas de vegetação ou da morte de populações de peixes, são exemplos de danos ambientais de proporções catastróficas. No entanto, a operação sistemática ou eventual do processo industrial, produzindo emissões que ultrapassam os padrões ambientais também é um exemplo tradicional de dano ambiental, e mais frequente do que se imagina. Quando os órgãos de defesa do meio ambiente identificam situações desse tipo, são aplicadas medidas para reparação e compensação do dano ambiental.

Na indústria de processos químicos, a reparação ambiental se dá aplicando medidas para cessar os processos de contaminação de compartimentos ambientais. Essas medidas podem compreender desde pequenos ajustes operacionais a procedimentos de remediação de ambientes degradados. Entretanto, mesmo quando o processo de contaminação é controlado, os serviços ambientais suprimidos em um lapso temporal anterior à implementação das medidas de reparação são caracterizados como passivo ambiental de natureza irreversível e, portanto, sujeitos à aplicação de medidas compensatórias.

A prática compensatória mais difundida na indústria de processos químicos é a indenização financeira. A compensação financeira se dá após as etapas de caracterização e dimensionamento do dano ambiental e avaliação econômica dos recursos naturais suprimidos. Uma série de métodos tem sido proposta para estimar valores econômicos aos recursos naturais (ABNT, 2008; Bräuer, 2003; Farber *et al.*, 2002). Os diferentes métodos foram desenvolvidos a partir de bases distintas e capturam diferentes parcelas do valor ambiental total do recurso natural. Soluções obtidas para o problema de avaliação econômica de um mesmo recurso natural, utilizando diferentes métodos, frequentemente não convergem a valores da mesma ordem de grandeza. Assim, é comum a avaliação econômica de recursos naturais ser alvo de críticas, e a indenização financeira se torna uma prática de efetividade duvidosa para fins de compensação ambiental.

Em substituição à compensação financeira, a compensação ecológica sugere as bases de um projeto de restauração de serviços ambientais equivalentes àqueles que foram suprimidos em função do dano irreversível. O método da *Análise de Equivalência de Habitat* (*Habitat Equivalence Analysis – HEA*) foi proposto com esta finalidade (Dunford *et al.*, 2004). Entretanto, as propriedades dos danos ambientais rotineiros da indústria de processos

químicos conferem dificuldades à aplicação deste método. O método HEA é formulado para reconstrução de habitats e, portanto, implica na constatação de ambientes destruídos. Esta constatação é difícil de ser obtida quando se trata, por exemplo, da dispersão de emissões industriais, onde os prejuízos ambientais podem apresentar pequena visibilidade em comunidades, porém não menos relevantes.

As dificuldades encontradas nas avaliações econômica e ecológica de danos ambientais rotineiros da indústria de processos químicos, empregando os métodos existentes, remetem à necessidade de uma nova metodologia. Os impactos ambientais das emissões industriais, bem como do consumo de recursos naturais, podem ser dimensionados com o emprego de métricas para quantificação do potencial de impacto ambiental. O potencial de impacto ambiental pode ser utilizado como unidade de medida dos danos ambientais rotineiros em processos químicos, uma vez que possibilita a avaliação ainda na fonte de geração. Superada esta dificuldade, técnicas de projeto apropriadas podem ser empregadas para reduzir os impactos ambientais do processo químico, em compensação ao dano ambiental irreversível. Essa abordagem conceitual traz vantagens à prática de compensação ambiental, dentre as quais podemos destacar:

- A revisão de processos existentes e a implementação de novos projetos que se fundamentam no emprego de tecnologias limpas, em compensação a problemas ambientais ocorridos no histórico de operação;
- A obtenção de projetos de compensação otimizados, capazes de atender não somente aos objetivos ambientais, como também a objetivos econômicos, viabilizando a manutenção dos resultados;
- A direta transferência aos compartimentos ambientais dos efeitos positivos da redução dos impactos proporcionados a partir da implementação dos novos processos químicos sustentáveis, diferentemente de distorções que podem ocorrer na aplicação dos recursos financeiros advindos da indenização.

De outro lado, as técnicas para minimização dos impactos ambientais podem ser aplicadas no projeto conceitual de novos processos químicos, prevenindo a ocorrência dos danos ambientais ao longo da vida útil do projeto. O uso de técnicas de prevenção da poluição na síntese de processos contribui para a obtenção de projetos com um enfoque não somente econômico, mas também ambiental. Essa nova tendência comprometida com a sustentabilidade dos processos químicos traz também novos problemas a serem resolvidos durante a elaboração do projeto conceitual.

Diferentemente de considerar os processos de controle ambiental como serviços de utilidades, de modo similar aos sistemas de geração de energia e de resfriamento em plantas industriais, a incorporação de tecnologias limpas no conceito do projeto introduz um conjunto de objetivos ambientais em paralelo aos objetivos econômicos. Esta prática traz conflitos a serem resolvidos quando o atendimento a objetivos ambientais está associado a um aumento dos custos de instalação e de operação. Muitas vezes, esses conflitos são resolvidos por meio

de priorização entre metas ambientais e econômicas que incorporam argumentos subjetivos e incrementam a incerteza a respeito da viabilidade do projeto. Estes aspectos demonstram a relevância do desenvolvimento de métodos para consideração da variável ambiental no projeto de processos químicos, capazes de minimizar a subjetividade e assistir a tarefa de seleção de projetos sustentáveis.

A solução de problemas ambientais com o auxílio do projeto de processos químicos ainda é uma área em desenvolvimento. O avanço da pesquisa neste segmento contribui com novos métodos para o projeto industrial comprometido com resultados sustentáveis. Como será apresentado nas próximas seções, esta tese tem compromisso com o desenvolvimento de metodologias para o projeto de processos que incorporam a variável ambiental, contribuindo com o desenvolvimento sustentável da indústria química.

1.2 Objetivos da tese

Esta tese de doutorado abrange objetivos relacionados ao projeto e à sustentabilidade de processos químicos. Os objetivos se concentram em três temas que associam o projeto de processos químicos à compensação e à prevenção de danos ambientais: quantificação de impactos ambientais derivados do processo industrial, projetos de compensação ambiental baseados na otimização de processos químicos e utilização da variável ambiental em projetos para a seleção de tecnologias sustentáveis. Os temas abordados nesta tese são divididos em uma série de objetivos específicos identificados como segue:

- (O1) – Organização sistemática das técnicas de prevenção da poluição;
- (O2) – Desenvolvimento de uma métrica para avaliação do impacto ambiental de processos químicos capaz de reunir em um único índice aspectos associados ao consumo de recursos naturais e ao uso desses recursos para minimizar os impactos das emissões industriais;
- (O3) – Desenvolvimento de uma métrica para avaliação de impactos ambientais de processos químicos em um único índice com emprego reduzido de argumentos subjetivos;
- (O4) – Desenvolvimento de um modelo ambiental derivado de (O2) e de fácil implementação em problemas de otimização de processos químicos;
- (O5) – Avaliação de danos ambientais derivados de emissões rotineiras de processos químicos industriais;
- (O6) – Desenvolvimento de metodologia para compensação não financeira de danos ambientais derivados da indústria, baseada em projetos alternativos para os processos químicos;

- (O7) – Apresentação de uma estratégia alternativa para consideração da variável ambiental no projeto de processos químicos, baseada em um modelo ambiental derivado de (O2) e (O3);
- (O8) – Apresentação de sistemática que integra avaliação de desempenho ambiental ao projeto conceitual de novos processos químicos ou no projeto de revisão de processos existentes.

1.3 Limitações do trabalho

Existe um universo de métricas propostas na literatura para avaliação ambiental. Apenas algumas destas métricas são descritas em detalhe nos capítulos seguintes, sendo selecionadas para compor um novo índice aplicável ao projeto de processos químicos. Estas métricas foram selecionadas por apresentarem propriedades relevantes ao projeto de processos químicos. No entanto, a abordagem empregada neste trabalho não inviabiliza a proposição de indicadores ambientais igualmente importantes ao projeto.

A avaliação de projetos de processos e produtos pode incorporar todos os impactos da cadeia produtiva, desde a extração das matérias-primas até a disposição final dos produtos descartados. Este é o caso dos trabalhos de avaliação do ciclo de vida de produtos e processos. Este trabalho limita-se à análise de desempenho ambiental de uma unidade de processamento, sem considerar a totalidade da cadeia produtiva.

Os estudos de caso empregados para demonstrar a aplicabilidade das metodologias propostas são baseados em plantas industriais hipotéticas. Os resultados de simulação de processos são obtidos por modelos rigorosos. Modelos simplificados, baseados nos resultados de simulação, foram implementados em problemas de otimização. Os resultados específicos, obtidos no desenvolvimento dos estudos de caso, são dependentes dos modelos empregados, simplificações e algoritmos de solução dos problemas de otimização. Entretanto, os resultados específicos obtidos não inviabilizam a generalização das conclusões derivadas da aplicação das metodologias propostas.

1.4 Contribuições da tese

As contribuições desta tese são desenvolvidas nos capítulos 4, 5, 6 e 7. Essas contribuições são geradas a partir dos trabalhos orientados ao atendimento dos objetivos descritos na seção 1.2. O resumo dessas contribuições é apresentado como segue:

- (C1) – Classificação das técnicas de prevenção da poluição quanto ao tipo de abordagem adotada na síntese de produtos e processos, de acordo com as categorias: química dos processos, síntese de processos e boas práticas de engenharia aplicadas a processos químicos;
- (C2) – Métrica chamada de Potencial Ambiental das Emissões ou *Environmental Potential of Emissions* (EPE) que integra as propriedades

derivadas dos conceitos de categorias de impacto e irreversibilidade dos rejeitos industriais;

- (C3) – Modelo ambiental derivado do índice EPE;
- (C4) – Sistemática para caracterização dos potenciais de impacto ambiental de emissões industriais regulares, associadas a padrões regulatórios, e de emissões industriais que ultrapassam os respectivos padrões aplicáveis;
- (C5) – Metodologia para compensação ambiental que emprega critério de desempenho ambiental derivado do modelo EPE;
- (C6) – Índice chamado de Tempo de Retorno Ambiental ou *Environmental Return Time* (ERT) para caracterização do desempenho ambiental de projetos de processos químicos;
- (C7) – Sistemática aplicada ao projeto de processos químicos, derivada do conceito de prevenção ao dano ambiental.

As contribuições C1-C7 são relacionadas aos capítulos 4-7 e aos objetivos O1-O8, de acordo com o esquema apresentado na Figura 1.1.

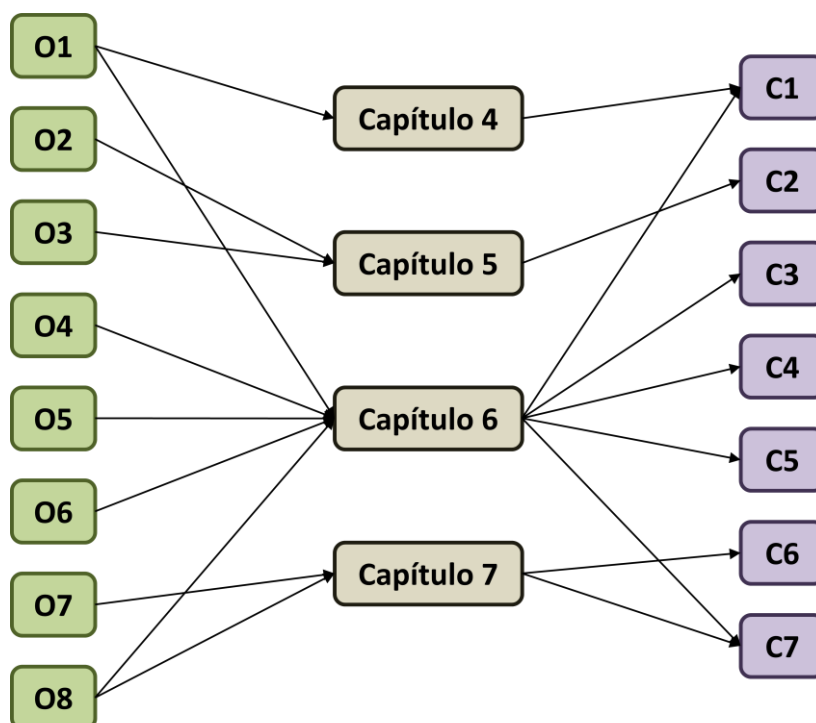


Figura 1.1 – Rede que integra os objetivos e contribuições da tese através dos respectivos capítulos.

1.5 Estrutura da tese

O presente trabalho é estruturado em oito capítulos. O primeiro capítulo apresenta a introdução da tese de doutorado que compreende os aspectos motivacionais, objetivos, limitações, contribuições e estrutura do texto.

O segundo e terceiro capítulos compreendem a revisão bibliográfica, a qual é dividida em duas partes. A primeira parte, apresentada no segundo capítulo, descreve as principais métricas encontradas na literatura para caracterização de impactos ambientais derivados de processos químicos. O conteúdo abordado neste capítulo fundamenta a base para o desenvolvimento do modelo ambiental utilizado nos trabalhos apresentados nos capítulos 5, 6 e 7. A segunda parte da revisão bibliográfica é apresentada no capítulo 3, a qual descreve as técnicas empregadas em projetos de prevenção da poluição de forma sistematizada. Neste capítulo, são apresentadas as bases metodológicas utilizadas na análise e síntese de processos químicos para solução de problemas ambientais de origem industrial. As bases metodológicas compreendem técnicas de prevenção da poluição e procedimentos para consideração da variável ambiental no projeto de processos químicos.

O capítulo 4 integra os conceitos descritos na revisão bibliográfica, fundamentando os métodos desenvolvidos na tese. Os capítulos 5, 6 e 7 apresentam as metodologias e aplicações desenvolvidas na tese de doutorado. O capítulo 5 descreve os fundamentos da nova métrica para avaliação ambiental de processos químicos, denominada Potencial Ambiental das Emissões (*Environmental Potential of Emissions* – EPE). Esta métrica serve de base para os modelos ambientais apresentados nos capítulos 6 e 7. No capítulo 6, é apresentado o procedimento metodológico desenvolvido para projetos de compensação ambiental, integrando metas ambientais derivadas do índice EPE, técnicas de prevenção da poluição e otimização de processos. A métrica EPE proposta no capítulo 5 e a abordagem da compensação ambiental desenvolvida no capítulo 6 são utilizadas para fundamentar o método alternativo de consideração da variável ambiental no projeto ambientalmente consciente de novos processos químicos. Este método, apresentado no capítulo 7, introduz o índice chamado Tempo de Retorno Ambiental (*Environmental Return Time* – ERT) para avaliação de desempenho ambiental em etapas preliminares do projeto de processos.

O oitavo e último capítulo apresenta as conclusões da tese de doutorado e diretrizes para trabalhos futuros. Neste capítulo, são discutidos os resultados obtidos nos trabalhos desenvolvidos nos capítulos de 4 a 7, e avaliadas as contribuições dos métodos propostos para o aprimoramento das técnicas de avaliação ambiental de processos químicos. Por fim, são apresentadas diretrizes com o objetivo de orientar trabalhos futuros que possam avançar nos conceitos desenvolvidos nesta tese.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica – Parte I:

Métricas para avaliação ambiental de processos químicos

Três elementos são necessários para a introdução de objetivos ambientais ao projeto de processos químicos: métricas para avaliação ambiental, técnicas de projeto para prevenção da poluição e métodos para consideração da variável ambiental no projeto. Neste capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito das métricas encontradas na literatura para quantificação dos impactos ambientais derivados de processos químicos. Métricas precursoras e as mais recentemente utilizadas são discutidas, analisando as funcionalidades relevantes para os projetos de prevenção da poluição abordados nos capítulos seguintes desta tese de doutorado.

Para avaliar desempenho ambiental de processos químicos, é necessário quantificar os impactos resultantes da operação. Quando a variável ambiental é considerada no projeto de processos, o impacto das operações deve ser previsto e quantificado (Cano-Ruiz e Mcrae, 1998). Na literatura, são encontradas diversas métricas propostas para quantificação dos impactos ambientais (Yang e Shi, 2000), as quais permitem construir indicadores ou índices de desempenho ambiental (IDA) que representam o modelo ambiental do processo. No texto desta tese, os termos índice e indicador são empregados como sinônimos.

Os modelos propostos para composição do IDA não têm uma fundamentação única e homogênea. Métricas precursoras de modelos mais abrangentes relacionam taxas de emissão de poluentes a sua respectiva concentração limite sem efeito adverso observado (Fathi-Afshar e Yang, 1985). Em modelos mais abrangentes, as taxas de emissão de poluentes e de uso de recursos naturais são multiplicadas por fatores de caracterização de impacto ambiental. Os impactos ambientais são classificados em categorias com seus respectivos fatores, dando origem a modelos com indicadores múltiplos, isto é, um IDA para cada categoria de impacto (Azapagic e Perdan, 2000). Métodos diversos têm sido propostos para ponderação das

categorias de impacto e agregação em um IDA único (Finnveden *et al.*, 2009). Em outras métricas, o impacto ambiental dos processos é derivado de modelos físicos como a exergia dos rejeitos industriais (Ayres *et al.*, 1998) e o emprego de uma medida de área superficial para acessar o uso dos recursos naturais (Narodoslawsky e Krotscheck, 1995).

Na sequência, as métricas citadas acima, entre outras, são descritas. Essa descrição tem o objetivo de apresentar os fundamentos das principais métricas empregadas na modelagem ambiental de processos químicos.

2.1 Abordagem de volumes críticos

A abordagem dos volumes críticos foi empregada em um estudo de Guinée *et al.* (1993). Essa métrica relaciona a taxa de emissão de um determinado poluente com uma concentração máxima aceitável (CMA), de acordo com a expressão:

$$E_{ij} = \frac{w_i}{CMA_{ij}} \quad (2.1)$$

onde w_i é a taxa de emissão de um determinado componente i presente no rejeito industrial (dada, por exemplo, em kg/h), CMA_{ij} é a concentração máxima aceitável deste componente no compartimento ambiental j (dada, por exemplo, em kg/m³) e E_{ij} é o indicador de impacto ambiental do componente i sobre o compartimento ambiental j (dado, por exemplo, em m³).

O compartimento ambiental j pode ser água, ar ou solo. Assim, pode-se expressar o indicador de impacto ambiental do componente i como E_{iW} , E_{iA} ou E_{iS} , respectivamente. O indicador é expresso em unidades de volume do compartimento ambiental contaminado na unidade de tempo. Para avaliar o indicador de impacto global sobre o compartimento ambiental j , é possível escrever a expressão:

$$E_j = \sum_{i=1}^n E_{ij} \quad (2.2)$$

onde n é o número total de componentes e E_j expressa E_w , E_A ou E_S .

Quanto menor for o valor do CMA_{ij} , mais restritiva é a concentração aceitável, isto é, menor é o limite de concentração para a espécie química i no compartimento j acima do qual são observados efeitos adversos e, portanto, maior é o impacto produzido. A escolha do CMA_{ij} representativo pode ser seu valor máximo permitido para um determinado compartimento ambiental (VMP), estabelecido por uma norma regulamentadora, ou um valor derivado de uma análise de risco ambiental no compartimento sob avaliação. Essa seleção arbitrária dificulta a obtenção de indicadores de impacto que permitam comparar o desempenho ambiental de processos industriais que não estão sujeitos às mesmas normas regulamentadoras ou que exercem impacto em regiões distintas, tornando a métrica alvo de críticas (Guinée *et al.*, 1993).

Fathi-Afshar e Yang (1985) utilizaram o TLV (*threshold limit value*) como valor de referência. O TLV_i corresponde à concentração da espécie química i no ar abaixo da qual não são observados efeitos adversos à saúde humana de trabalhadores expostos repetidamente aos efeitos desta emissão. Como o TLV se refere a uma concentração no ar, foi introduzida uma correção no índice de impacto ambiental para intensificar a importância relativa de espécies químicas mais voláteis. Esta correção é apresentada na equação:

$$E_{iA} = \frac{w_i P_i^S}{TLV_i P} \quad (2.3)$$

onde P_i^S é a pressão de vapor do componente i e P é a pressão total do sistema que, para a maior parte dos casos, é a pressão atmosférica. A correção introduzida na equação (2.3) aumenta o impacto associado ao componente que apresenta uma maior pressão de vapor, aumentando o valor de E_{iA} . Esta correção procura inferir uma presumida maior exposição a espécies químicas mais voláteis.

2.2 Abordagem de categorias de impacto ambiental

A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma ferramenta aplicada para a avaliação do desempenho ambiental de produtos e processos industriais (Guinée e Heijungs *et al.*, 1993; Guinée *et al.*, 1993). A proposta metodológica dessa ferramenta consiste em considerar todas as etapas envolvidas na cadeia produtiva do produto ou processo principal em análise. São consideradas todas as fontes de recursos, todos os sub-processos, suas conexões, todas as emissões geradas, usos e disposição final. A aplicação dessa ferramenta permite a avaliação chamada *do berço ao túmulo* que tem a propriedade de sinalizar as etapas críticas da cadeia produtiva quanto à geração de rejeitos industriais e consumo de recursos naturais. A metodologia de aplicação da ACV é dividida nas etapas de definição de objetivos, análise de inventário, avaliação de impactos e análise de melhorias. Essas técnicas encontram-se padronizadas nas normas da ABNT, NBR ISO 14040 e NBR ISO 14044 (ABNT NBR ISO 14040, 2009; ABNT NBR ISO 14044, 2009).

Aqui, o escopo não é a análise detalhada da ACV, mas o conjunto de métricas que têm sido desenvolvidas para atender à etapa de avaliação de impactos. Guinée *et al.* (1993), apresentaram uma classificação para os problemas ambientais, distribuindo-os em grupos e cada grupo em diferentes categorias de impacto ambiental. A classificação proposta por estes autores é mostrada na Tabela 2.1. Para cada categoria de impacto, foram propostos modelos para quantificar o potencial de impacto ambiental (Azapagic e Clift, 1995). Dependendo dos objetivos da avaliação ambiental dos processos químicos, um subconjunto das categorias apresentadas na Tabela 2.1 pode ser selecionado.

Tabela 2.1 – Classificação dos problemas ambientais em grupos e subgrupos.

Esgotamento	Poluição	Distúrbios
Recursos abióticos	Aquecimento global	Dessecação
Recursos bióticos	Esgotamento de ozônio	Degradação física de ecossistemas
	Formação de oxidantes fotoquímicos	Degradação da paisagem
	Acidificação	Vítimas humanas diretas
	Toxicidade humana	
	Ecotoxicidade	
	Eutrofização	
	Radiação	
	Dispersão de calor	
	Ruídos	
	Odores	
	Saúde ocupacional	

Fonte: Guinée *et al.* (1993)

Azapagic e Perdan (2000) ampliaram a abrangência da ACV para permitir a avaliação da sustentabilidade de processos industriais, propondo indicadores ambientais, econômicos e sociais. Para representar os impactos ambientais, o conjunto de categorias de impacto foi revisado, propondo-se a seguinte classificação: uso de recursos naturais, aquecimento global, esgotamento de ozônio, acidificação, *smog* fotoquímico, eutrofização, toxicidade humana, ecotoxicidade e resíduos sólidos. De acordo estes autores, os indicadores de impacto são calculados para cada categoria de impacto k . Assim, cada categoria de impacto é representada por um indicador E_k . Quanto maior o impacto ambiental, maior o valor de E_k .

A categoria de uso de recursos naturais foi subdividida em três subcategorias (k): esgotamento de recursos abióticos, esgotamento de recursos bióticos e o uso do solo. O índice de impacto ambiental associado a cada uma dessas categorias é calculado com o uso da expressão:

$$E_k = \sum_{j=1}^{NRk} \frac{R_{Nj}}{f_{kj}} \quad (2.4)$$

onde NRk é o número total de recursos naturais da sub-categoria k . R_{Nj} é a quantidade utilizada do recurso natural do tipo j . Recursos naturais abióticos compreendem os recursos não-renováveis como combustíveis fósseis e recursos minerais. Recursos naturais bióticos compreendem espécies em extinção. O valor de R_{Nj} pode ser expresso em volume, massa ou sua respectiva taxa de utilização, ou seja, kg/ano ou m³/ano. Quanto ao uso do solo, R_{Nj} é expresso em m² e representa a área de solo ocupado com as instalações.

O parâmetro f_{kj} para solos vale 1,0, portanto, E_k é expresso em m². Para os recursos bióticos e abióticos este fator expressa a escassez do recurso natural j . Para recursos abióticos, f_{kj} representa as reservas mundiais do recurso j . Neste caso, f_{kj} é expresso usualmente em ton ou m³ e E_k é determinado tipicamente em ano⁻¹. Para os recursos bióticos, este fator corresponde à taxa de decaimento anual da espécie j , expresso em ano⁻¹, resultando em um E_k adimensional.

Existem modelos alternativos para expressar o índice de impacto ambiental associado ao consumo de recursos naturais. O índice de impacto ambiental associado ao consumo de recursos abióticos pode ser expresso por uma equação similar à equação (2.4), como mostrado em:

$$E_k = \sum_{j=1}^{NRk} f_{kj} R_{Nj} \quad (2.5)$$

onde, comparando as expressões (2.4) e (2.5), o que muda é a base de dados de onde derivam os valores de f_{kj} . Na equação (2.5), f_{kj} é um fator que relaciona taxa de extração e reservas do recurso abiótico j a um recurso mineral de referência. O recurso mineral de referência utilizado é o antimônio. As unidades de f_{kj} são dadas por kg recurso de referência/kg recurso j e as unidades de E_k são kg substância de referência/ano (Bauer, 2003).

Singh *et al.* (2007) apresentaram uma equação similar à equação (2.5) para quantificar o impacto potencial do uso de combustíveis fósseis. De acordo com essa formulação, R_{Nj} é o consumo de combustível fóssil j e f_{kj} corresponde ao incremento na necessidade energética do processo por unidade de combustível j consumido. O E_k assim calculado tem unidades de energia.

Dos indicadores acima abordados nesta seção, o mais relevante para os processos industriais é o índice associado ao impacto ambiental produzido pelo consumo de recursos abióticos. Este impacto é derivado do lento ciclo de renovação desses recursos no planeta. Os índices de potencial de impacto associados ao uso e transformação do solo e ao consumo de recursos bióticos são de menor relevância para a análise de desempenho ambiental de processos químicos (Bauer, 2003).

As demais categorias de impacto ambiental estão associadas às emissões industriais. O modelo utilizado para descrever o potencial de impacto ambiental de uma determinada categoria k tem a forma dada por:

$$E_k = \sum_{i=1}^n f_{ki} w_i \quad (2.6)$$

onde f_{ki} é o fator de caracterização do potencial de impacto específico para o componente i . Este fator relaciona a taxa de emissão do poluente i , w_i , com o potencial de impacto característico da categoria k . O índice E_k corresponde à soma das contribuições de todos os componentes i para a categoria de impacto k . A seguir, as categorias de impacto associadas às emissões industriais e seus respectivos fatores de caracterização de potencial de impacto ambiental serão descritas mais detalhadamente.

Aquecimento global

Este impacto está relacionado à capacidade de gases como CO₂, CH₄, N₂O, CFC's (clorofluorcarbonos) e VOC's (compostos orgânicos voláteis), conhecidos como gases de efeito estufa, em absorver parte da radiação solar e reenviá-la à superfície terrestre, aumentando a temperatura global da atmosfera. O aumento da concentração desses gases intensifica a taxa de crescimento da temperatura global, produzindo um aquecimento acentuado com consequências sobre as mudanças climáticas do planeta.

O principal gás de efeito estufa é o CO₂, derivado do consumo de combustíveis fósseis, em razão de sua maior concentração na atmosfera. No entanto, outros compostos podem apresentar potenciais para absorção de energia equivalente a dezenas e milhares de vezes maior que o potencial do CO₂, como é o caso do CH₄ e dos CFC's, respectivamente (Holder, 2002).

Utilizando a expressão (2.6) para tal avaliação, w_i é a taxa de emissão do gás i de efeito estufa, enquanto f_{ki} corresponde ao fator de potencial de aquecimento global, GWP, expresso nas unidades kg CO₂/kg gás i de efeito estufa. O valor de GWP para cada componente i varia de acordo com o horizonte de tempo considerado. Longos horizontes de tempo, da ordem de 100 e 500 anos, são considerados para capturar os efeitos cumulativos do efeito estufa. O índice E_k é expresso em kg CO₂ equivalente/ano (Azapagic e Perdan, 2000; Singh *et al.*, 2007).

Esgotamento de ozônio

O O₃ é formado na estratosfera a partir da dissociação do O₂. As reações de equilíbrio envolvendo as espécies O₂/O₃ ocorrem com absorção da radiação UV. A destruição do O₃ na estratosfera diminui a capacidade de bloqueio dos raios UV da luz solar.

Espécies químicas como NO, OH*, H*, Cl* e Br* consomem o O₃ estratosférico, contribuindo com esse impacto ambiental. Os CFC's têm grande estabilidade química até

chegarem à estratosfera, onde reagem com o O_3 . Compostos como os HCFC's têm um tempo de permanência reduzido ainda na troposfera, sendo utilizados em substituição aos CFC's (Holder, 2002).

Na equação (2.6), w_i é a taxa de emissão do componente i com potencial para destruição do O_3 estratosférico. Os componentes i podem ser CFC's, hidrocarbonetos clorados ou outros VOC's. O fator f_{ki} corresponde ao fator de potencial de destruição de O_3 , ODP, relativo ao CFC-11. Este fator é expresso nas unidades kg CFC-11/kg componente i . O índice E_k é expresso em kg CFC-11 equivalente/ano (Azapagic e Perdan, 2000; Singh *et al.*, 2007).

Acidificação

A acidificação ocorre quando há dispersão de componentes como CO_2 , SO_2 , NO_x e ácidos halogenados na atmosfera. Esses componentes participam de um conjunto de reações da atmosfera para formar espécies químicas ácidas, sendo as principais H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 e HCl . A presença de NH_3 no ar também contribui com a acidificação, formando os sais ácidos $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 e NH_4Cl . Quando ocorre precipitação, a chuva, que apresenta normalmente um pH em torno de 5,6, pode atingir valores de pH tão reduzidos quanto 2,4. A chuva ácida produz efeitos adversos quando atinge a biota presente nos ambientes terrestres e aquáticos (Hocking, 2005; Clarke e Tomlin, 1999).

Na equação (2.6), w_i é a taxa de emissão do gás ácido i , enquanto f_{ki} corresponde ao fator de potencial de acidificação relativo ao SO_2 . Este fator é expresso nas unidades kg SO_2 /kg componente i . O índice E_k é expresso em kg SO_2 equivalente/ano (Azapagic e Perdan, 2000). Alternativamente, este indicador também pode ser expresso em mol H^+ equivalente/ano (Singh *et al.*, 2007).

Smog fotoquímico

O termo *smog fotoquímico* é atribuído à condição atmosférica de baixa visibilidade compreendida pela dispersão de material particulado e de espécies químicas nocivas como aldeídos e, principalmente, o O_3 formado na troposfera. O ozônio é uma espécie química altamente reativa, capaz de formar radicais livres e produzir sérios danos à biota. Caracteriza-se por ser fitotóxico, isto é, tóxico a plantas. O O_3 é profundamente irritante e pode produzir efeitos toxicológicos severos à saúde humana (Manahan, 2003).

As espécies químicas NO_2 e VOC's participam de reações fotoquímicas, nas quais a radiação UV promove a formação de O_3 . Os VOC's reagem com a espécie OH^* por meio de um conjunto complexo de reações que promove o incremento de NO_2 e, conseqüentemente, a produção de O_3 . Os VOC's apresentam diferentes potenciais para formação de ozônio, dependendo da taxa de reação com OH^* (Holder, 2002).

Na equação (2.6), w_i é a taxa de emissão do componente i que apresenta um potencial para formação de oxidantes fotoquímicos. Estes componentes podem ser alcanos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, cetonas, ésteres, éteres, olefinas, acetilenos, compostos

aromáticos e aldeídos. O fator f_{ki} corresponde ao fator de potencial de formação de oxidantes fotoquímicos relativo ao etileno (POCP). Este fator é expresso nas unidades kg etileno/kg componente i . O índice E_k é expresso em kg etileno equivalente/ano (Azapagic e Perdan, 2000). Alternativamente, este indicador também é expresso em kg NO_x /ano (Singh *et al.*, 2007).

Eutrofização

Eutrofização é um fenômeno associado ao enriquecimento de ambientes aquáticos com nutrientes inorgânicos como N e P. Concentrações elevadas de N e P promovem a eutrofização de recursos hídricos com o crescimento acentuado de microalgas e plantas aquáticas. Esse fenômeno cria a estratificação do recurso hídrico, isto é, desenvolve camadas redutoras e anóxicas que restringem a biodiversidade do meio. Ambientes eutrofizados também restringem o seu uso para aplicações como consumo humano, recreação e navegação (Holder, 2002).

O potencial para eutrofização está associado ao descarte de efluentes líquidos com componentes como NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , N, PO_4^{3-} e P. O parâmetro DQO (demanda química de oxigênio) é normalmente utilizado para inferir a intensidade da carga orgânica presente nos efluentes líquidos industriais. Este parâmetro também pode ser associado ao seu potencial de eutrofização, normalmente expresso em termos de PO_4^{3-} equivalente (Guinée *et al.*, 1993).

Na equação (2.6), w_i é a taxa de emissão do componente i que apresenta um potencial para eutrofização. O fator f_{ki} corresponde ao fator de potencial de eutrofização relativo ao PO_4^{3-} . Este fator é expresso nas unidades kg PO_4^{3-} /kg componente i . O índice E_k é expresso em kg PO_4^{3-} equivalente/ano (Azapagic e Perdan, 2000). Outros autores decompõem o fator f_{ki} no produto de dois fatores, um fator associado ao potencial para produção de algas e outro fator associado ao transporte, ou seja, à probabilidade da emissão chegar ao ambiente aquático. O indicador resultante é expresso em kg N equivalente/ano (Singh *et al.*, 2007).

Toxicidade humana

O índice que representa essa categoria tem o objetivo de caracterizar o potencial de impacto das emissões sobre a saúde humana. A literatura não é concisa sobre a formulação de potenciais para expressar a toxicidade humana, sendo ainda uma área em estudo (Finnveden *et al.*, 2009).

A fim de permitir uma melhor compreensão, a equação (2.6) é reescrita de acordo com:

$$E_{HTP} = \sum_{i=1}^{na} f_{HTPi,A} w_{i,A} + \sum_{i=1}^{nw} f_{HTPi,W} w_{i,W} + \sum_{i=1}^{ns} f_{HTPi,S} w_{i,S} \quad (2.7)$$

onde os fatores $f_{HTPi,A}$, $f_{HTPi,W}$ e $f_{HTPi,S}$ são os potenciais de toxicidade humana, HTP's, derivados da exposição a substâncias tóxicas i nos compartimentos ambientais, ar, água e solo, respectivamente. Os parâmetros $w_{i,A}$, $w_{i,W}$ e $w_{i,S}$ correspondem às taxas de emissão do

componente i nos compartimentos ambientais ar, água e solo, respectivamente. Os números na , nw e ns são os números de componentes i descartados em cada compartimento ambiental, ar, água e solo, respectivamente (Azapagic e Perdan, 2000). O índice de impacto ambiental relativo à toxicidade humana é dado por E_{HTP} e suas unidades dependem do modelo de cálculo dos fatores de potencial de impacto.

Vários modelos têm sido propostos para o desenvolvimento dos potenciais de toxicidade humana. Aqui, é importante fazer uma distinção entre diferentes abordagens que têm sido adotadas: a abordagem baseada em efeitos intermediários (*midpoints*) e a abordagem baseada em efeitos finais (*endpoints*). Os modelos do tipo *midpoints* expressam o potencial de impacto de uma substância, normalmente descrito por uma concentração limite sem caracterizar o tipo de efeito final associado. Por exemplo, esses modelos não revelam o tipo de efeito adverso final à saúde humana, ou seja, se a substância é cancerígena ou não-cancerígena. Os modelos do tipo *endpoints* associam os potenciais intermediários ao seu efeito final. Modelos do tipo *endpoints* estratificam o potencial de toxicidade humana na medida em que revelam a severidade associada a distintos danos à saúde humana (Sonnemann *et al.*, 2003; Finnveden *et al.*, 2009).

Guinée e Heijungs (1993) apresentaram um modelo para o fator de toxicidade humana que combina fatores de exposição e fatores de efeito em uma expressão do tipo:

$$f_{HTPi,m} = \frac{K_{Ri,m}/CSE_{Ri} + K_{Oi,m}/CSE_{Oi}}{K_{Rref,m}/CSE_{Rref} + K_{Oref,m}/CSE_{Oref}} \quad (2.8)$$

onde, $K_{Ri,m}$ e $K_{Oi,m}$ são fatores que relacionam o componente tóxico i a suas possíveis rotas de exposição por via respiratória e oral, respectivamente, no compartimento ambiental m . Os parâmetros CSE_{Ri} e CSE_{Oi} são as concentrações sem efeito adverso observado à saúde humana para o componente i via dosagem respiratória e oral, respectivamente. Para os parâmetros no denominador da expressão (2.8), o índice *ref* refere-se a uma substância de referência. O emprego da equação (2.8) para o cálculo de $f_{HTPi,m}$ permite expressar o E_{HTP} nas unidades kg substância de referência/ano. Bauer (2003) empregou fatores de toxicidade humana para uma lista de componentes, expressando-os em kg 1,4-diclorobenzeno/kg componente i .

O modelo USEtox foi proposto no trabalho realizado pelo Programa Ambiental das Nações Unidas – Sociedade para Química e Toxicologia Ambiental (UNEP-SETAC) (Rosenbaum *et al.*, 2008). De acordo com esse modelo, o fator de toxicidade humana é determinado por uma expressão do tipo:

$$f_{HTPi,m} = f_{FFi,m} f_{XFi,m} f_{EF,i} = f_{i,m}^{int} f_{EF,i} \quad (2.9)$$

onde $f_{FFi,m}$ é o fator de disposição, $f_{XFi,m}$ é o fator de exposição e $f_{EF,i}$ é o fator de efeito, todos determinados para o componente i no compartimento m . O fator de disposição $f_{FFi,m}$ expressa a relação entre o incremento na quantidade de um componente i (kg) e sua taxa de emissão (kg/dia). Sua unidade é dada em dia. O fator de exposição $f_{XFi,m}$ representa o incremento de

um componente i transferido do meio ao ser humano via inalação e ingestão. Sua unidade é dada em dia⁻¹. O fator de admissão $f_{i,m}^{int}$ é o produto entre o fator de disposição e o fator de exposição. Este fator é adimensional e representa a fração da carga emitida do componente i a qual o ser humano é submetido à exposição. O fator $f_{EF,i}$ expressa o risco potencial que o componente i exerce sobre a saúde humana. Este fator é baseado em dados toxicológicos de efeitos cancerígenos e não-cancerígenos e é expresso nas unidades casos/kg do componente i ou simplesmente kg⁻¹.

Ecotoxicidade

O índice que representa essa categoria tem o objetivo de caracterizar o potencial de impacto das emissões sobre a biota aquática e terrestre. Azapagic e Perdan (2000) subdividiram este índice em dois indicadores, o índice de toxicidade aquática E_{ATP} e o índice de toxicidade terrestre E_{TTP} , de acordo com as expressões:

$$E_{ATP} = \sum_{i=1}^{nw} f_{ATPi} w_{i,W} \quad (2.10)$$

$$E_{TTP} = \sum_{i=1}^{ns} f_{TTPi} w_{i,S} \quad (2.11)$$

onde as equações (2.10) e (2.11) têm a mesma forma dada pela equação (2.6). Os fatores f_{ATPi} e f_{TTPi} correspondem aos potenciais de ecotoxicidade aquática e terrestre, respectivamente, para o componente i .

Foram desenvolvidos modelos para os fatores ATP e TTP, similares aos modelos apresentados para HTP. Guinée e Heijungs (1993) apresentaram modelos para quantificar esses fatores, conforme as expressões:

$$f_{ATPi} = \frac{K_{Wi}/CSE_{Wi}}{K_{Wref}/CSE_{Wref}} \quad (2.12)$$

$$f_{TTPi} = \frac{K_{Si}/CSE_{Si}}{K_{Sref}/CSE_{Sref}} \quad (2.13)$$

onde os termos K_{Wi} e K_{Si} são fatores que relacionam o componente i a sua exposição nos compartimentos água e solo, respectivamente. Os parâmetros CSE_{Wi} e CSE_{Si} correspondem às concentrações do componente i sem efeito adverso observado em ambientes aquático e terrestre, respectivamente. Para os parâmetros nos denominadores das expressões (2.12) e (2.13), o índice *ref* refere-se a uma substância de referência. O emprego desses modelos no

cálculo dos potenciais de ecotoxicidade permite expressar os índices E_{ATP} e E_{TTP} nas unidades kg substância de referência/ano.

O modelo USEtox também foi desenvolvido para obtenção dos fatores de ecotoxicidade aquática (Rosenbaum *et al.*, 2008). A equação (2.9) é utilizada para calcular o f_{ATPi} , porém sem aplicação do fator $f_{XFi,m}$ que é válido somente para quantificação da toxicidade humana. O fator f_{ATPi} obtido por esse modelo é expresso em fração de espécies potencialmente afetadas (PAF), integrada sobre o tempo e volume por unidade de massa do componente i (PAF m³ dia/kg componente i).

Resíduos sólidos

De acordo com Azapagic e Perdan (2000), este índice expressa a quantidade total de resíduos sólidos gerados no processo. O índice pode ser calculado pela equação (2.6), com $f_{ki} = 1$ e $w_i = w_{Si}$.

Observa-se que a abordagem de categorias de impacto ambiental gera não apenas um único indicador, mas um conjunto de índices. A classificação do impacto ambiental em diferentes categorias dificulta a comparação entre impactos de categorias distintas. Por exemplo, um determinado processo industrial pode gerar impactos nas categorias de aquecimento global e toxicidade humana. Uma tecnologia de processo alternativa que reduz o impacto sobre a categoria de aquecimento global, mas incrementa o impacto sobre a categoria de toxicidade humana, terá um melhor compromisso ambiental? Para responder a essa questão, é necessário um método que permita a comparação entre as categorias de impacto ou a agregação das diferentes categorias em um indicador global.

Métodos de agregação entre as categorias de impacto ambiental têm sido propostos, tais como o Eco-Indicador 99 e seu predecessor, o Eco-Indicador 95 (Sonnemann *et al.*, 2003). O Eco-Indicador 95 é obtido aplicando as etapas de normalização e ponderação aos índices calculados para as diferentes categorias de impacto. A expressão que permite obter um indicador de impacto ambiental global E tem a forma dada por:

$$E = \sum_{k=1}^N \alpha_k \frac{E_k}{E_k^T} \quad (2.14)$$

onde N é o número de categorias de impacto, E_k^T é uma meta estabelecida para o índice de impacto da categoria k e α_k é um fator de ponderação definido para a categoria k . O parâmetro E_k^T é um fator de normalização e o termo E_k/E_k^T expressa o índice de impacto normalizado, ou seja, o quanto o impacto avaliado por E_k distancia-se de seu valor-objetivo. O fator de ponderação assume valores derivados de um julgamento subjetivo da importância relativa de cada tipo de impacto. Este fator tem a função de corrigir distorções de efeitos finais não observados pelo índice de impacto normalizado e seu valor é tanto maior quanto maior for a distância do objetivo. O índice de impacto global E calculado por esse método é adimensional.

O Eco-Indicador 95 emprega a abordagem da *distância do objetivo* a partir de índices intermediários de impacto, ou seja, *midpoints*. O seu sucessor, o Eco-Indicador 99, foi desenvolvido para aproximar os índices de impacto ao efeito final, do tipo *endpoints*. De acordo com este método, os potenciais de impacto são classificados em três categorias de degradação ambiental: saúde humana, qualidade do ecossistema e recursos. Por exemplo, categorias de impacto que introduzem prejuízos à saúde humana como aquecimento global, esgotamento de ozônio, radiações ionizantes, efeitos carcinogênicos e danos ao sistema respiratório, são representados por meio do indicador DALY – Anos de Vida Ajustados por Incapacidade – desenvolvido pela Organização Mundial de Saúde e pelo Banco Mundial. O DALY é calculado através da soma entre o número de anos de vida de uma pessoa perdidos com casos de mortalidade (YOLL) e o número de anos perdidos por incapacidade (YLD). Este indicador reúne informações sobre mortalidade e morbidade, e pode ser calculado para o incremento de um determinado poluente. Desse modo, os impactos gerados no processo industrial que potencialmente podem afetar a saúde humana são representados por seus efeitos finais à população.

As três novas classes apresentadas na metodologia do Eco-Indicador 99, saúde humana, qualidade do ecossistema e recursos, são agregadas em um índice global de impacto ambiental por meio de um procedimento de ponderação. Os valores propostos para os pesos adotados são obtidos por um painel compreendido por integrantes experientes. A subjetividade introduzida nessa metodologia é alvo de críticas a respeito de sua validade (Sonnemann *et al.*, 2003; Finnveden *et al.*, 2009).

Outra abordagem empregada para agregação de diferentes categorias de impacto consiste na monetarização do impacto ambiental. De acordo com essa abordagem, custos internos ou externos são associados aos impactos ambientais. Quando os custos internos são associados aos impactos, são quantificados os custos resultantes da aplicação de tecnologias para controle e prevenção dos impactos ambientais. Os custos internos inferem superficialmente o custo real das externalidades associadas aos impactos ambientais. Alternativamente, os custos externos podem ser avaliados por técnicas para quantificação dos serviços ambientais como a disposição-a-pagar (Sonnemann *et al.*, 2003; Sonnemann *et al.*, 2000; Finnveden *et al.*, 2009).

A monetarização dos impactos ambientais possibilita a conversão de unidades diversas em valores econômicos. A representação dos impactos ambientais em unidades monetárias permite somar as diferentes categorias de impacto e combiná-las em um único índice global de impacto. No entanto, a abordagem da monetarização é controversa, pois além dos conflitos éticos associados à quantificação monetária de aspectos relacionados à saúde humana, assume ser suficiente a avaliação econômica para analisar a relevância dos diferentes impactos ambientais (Sonnemann *et al.*, 2003).

2.3 Algoritmo para redução de resíduos (WAR)

Foi desenvolvido pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) um procedimento de cálculo chamado *waste reduction algorithm* (WAR) para quantificação do impacto ambiental derivado de processos químicos (Cabezas *et al.*, 1997; 1999; Young e

Cabezas, 1999). O algoritmo WAR é proposto a partir de um balanço no processo, de forma análoga aos balanços de matéria e energia, conforme apresentado em:

$$E_{in} - E_{out} + E_{gen} = 0 \quad (2.15)$$

onde E_{in} é o impacto associado às correntes de entrada do processo, E_{out} o impacto emitido com as correntes de saída do processo e E_{gen} é o impacto gerado no processo. Foram propostas duas possíveis formulações para representar o indicador de impacto ambiental E derivado do processo químico. O primeiro tipo de indicador é baseado na geração dos impactos no processo e é expresso de acordo com:

$$E = E_{gen} = E_{out} - E_{in} \quad (2.16)$$

O segundo tipo de indicador considera simplesmente o impacto produzido por correntes de saída do processo, conforme a expressão:

$$E = E_{out} \quad (2.17)$$

Considerando a abordagem de segundo tipo, o indicador de impacto das correntes de saída do processo pode ser calculado com o emprego da expressão:

$$E_{out} = \sum_{j=1}^l F_{mj} \sum_{i=1}^n x_{mij} f_i \quad (2.18)$$

onde F_{mj} é a vazão mássica da corrente j descartada ao meio ambiente, l é o número total de correntes de processo descartadas, x_{mij} é a fração mássica do componente i na corrente j , n é o número total de componente, e f_i é o fator de potencial de impacto do componente i . A expressão (2.18) pode ser reduzida à equação dada sob a forma:

$$E = \sum_{i=1}^n f_i w_i \quad (2.19)$$

onde w_i corresponde ao somatório de todas as vazões do componente i descartadas ao meio ambiente. A equação (2.19) é análoga à expressão (2.6), com a diferença de que o fator de potencial de impacto específico para o componente i , f_i , já incorpora todas as categorias de impacto k .

Os fatores de potencial de impacto utilizados no algoritmo WAR também são baseados nas categorias de impacto descritas na seção 2.2. O fator de potencial f_i é calculado de acordo com:

$$f_i = \sum_{k=1}^N \alpha_k f_{ki}^s \quad (2.20)$$

onde N é o número total de categorias de impacto k , α_k é um fator de ponderação e f_{ki}^s é o fator de potencial de impacto da categoria k , já na forma normalizada.

A princípio, o valor de α_k pode ser considerado 1, mas, de acordo com a severidade a ser atribuída a cada categoria de impacto, este fator de ponderação pode assumir valores entre 0 e 10, de acordo com necessidades e políticas locais. O parâmetro α_k é expresso em unidades de impacto/kg de componente i (Cabezas *et al.*, 1997).

O fator normalizado de potencial de impacto f_{ki}^s é relacionado ao fator de potencial da categoria de impacto k , f_{ki} , conforme a expressão (Young e Cabezas, 1999):

$$f_{ki}^s = \frac{f_{ki}}{\sum_{i=1}^{nb} f_{ki}} \quad (2.21)$$

onde nb é o número total de componentes de um banco de dados selecionado.

Preliminarmente, o algoritmo WAR foi desenvolvido para representar o impacto ambiental derivado das emissões das correntes do processo químico (Cabezas *et al.*, 1997; 1999). Posteriormente, foram incorporadas as emissões dos processos de geração de energia utilizados nos processos químicos (Young e Cabezas, 1999). Diversas aplicações do algoritmo WAR têm sido registradas na literatura (Young *et al.*, 2000; Cardona *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 2004; Carvalho *et al.*, 2008). O software desenvolvido para o cálculo dos indicadores estabelecidos pelo algoritmo WAR pode ser obtido em <https://www.epa.gov/chemical-research/waste-reduction-algorithm-chemical-process-simulation-waste-reduction>.

2.4 Índice de sustentabilidade de processo (SPI)

Narodoslawsky e Krotscheck (1995) apresentaram um indicador para medir a sustentabilidade de processos industriais, o SPI. Os autores criaram um índice que expressa os impactos ambientais em unidades de área de superfície terrestre. A conveniência dessa unidade para representar a sustentabilidade consiste nas seguintes características: (i) a superfície terrestre é um recurso ambiental finito e, por essa razão, suscetível a conflitos de uso; (ii) a área de superfície terrestre é um recurso que persiste por longo horizonte de tempo sem depreciação.

Apesar do conceito de sustentabilidade ser mais abrangente que a proteção ambiental, a contribuição dos rejeitos industriais é fator decisivo na composição do SPI (Narodoslawsky e Krotscheck, 2000). Dessa forma, o SPI pode ser utilizado como índice de impacto ambiental de processos químicos.

De acordo com essa metodologia, o índice de impacto ambiental (ou de sustentabilidade) pode ser escrito conforme a expressão:

$$E = \frac{a_{pro}}{a_{hab}} \quad (2.22)$$

onde a_{pro} corresponde à área total por unidade de produção para suprir todas as necessidades do processo industrial. O parâmetro a_{hab} corresponde à área per capita, isto é, é a razão entre a área de uma região ocupada por um determinado número de habitantes e o respectivo número de habitantes desta região. O indicador E é expresso em número de habitantes/unidades de produção. Este indicador representa a quantidade de área ou espaço disponível para garantir as necessidades de uma pessoa que é utilizada para produzir uma unidade de produto (Narodoslawsky e Krotscheck, 1995). Quanto maior for o valor de E , maiores serão os impactos ambientais e menor será a sustentabilidade do processo produtivo.

A medida de a_{pro} é determinada por um somatório de áreas, de acordo com:

$$a_{pro} = \frac{1}{F_{Pm}} \sum_{k=1}^N A_k \quad (2.23)$$

onde F_{Pm} é a taxa de produção do processo industrial, k é a categoria de necessidades do processo produtivo, N é o número total de categorias e A_k é a área associada a cada categoria k .

As necessidades do processo produtivo são agrupadas nas categorias matérias-primas, energia, infraestrutura, mão-de-obra e dissipação de produtos no meio ambiente. A seguir são apresentadas as formas de cálculo das áreas associadas a cada categoria.

Matérias-primas

A categoria matérias-primas é dividida em matérias-primas renováveis, matérias-primas de origem fóssil e matérias-primas minerais (não-renováveis). A área associada a matérias-primas renováveis é determinada por:

$$A_{RR,i} = \frac{F_{RR,i}}{y_{PR,i}} \quad (2.24)$$

onde $A_{RR,i}$ é a área associada à matéria-prima renovável i (m^2), $F_{R,i}$ é a taxa de alimentação da matéria-prima renovável i no processo industrial (kg/ano) e $y_{PR,i}$ é a produtividade da matéria-prima renovável i (kg/m^2ano), derivada de seu ciclo global de renovação. Valores para $y_{PR,i}$ foram apresentados por Narodoslawsky e Krotscheck (1995).

Matérias-primas de origem fóssil são tratadas como renováveis com uma baixa produtividade. A razão dessa consideração é a de que o carbono apresenta um ciclo geoquímico de longo prazo. A área correspondente é calculada por uma expressão similar à (2.24), considerando um valor de $y_{PR,i}$ de $0,002 \text{ kg/m}^2ano$ (Narodoslawsky e Krotscheck, 2000).

Recursos minerais não participam de ciclos globais, isto é, não são renováveis. Por esta razão, a equação que define a área associada a esses recursos não-renováveis é distinta da equação (2.24). A área associada a matérias-primas de origem mineral é estimada através do consumo energético envolvido nas etapas de extração, refino e transporte do recurso, conforme a expressão:

$$A_{MR,i} = \frac{F_{MR,i}e_{D,i}}{y_{EI}} \quad (2.25)$$

onde $A_{MR,i}$ é a área associada à matéria-prima mineral i (m^2), $F_{MR,i}$ é a taxa de alimentação do recurso mineral i no processo industrial (kg/ano), $e_{D,i}$ é a demanda energética do recurso mineral i (kWh/kg) e y_{EI} é a produtividade energética industrial restrita entre 2 e 12 kWh/ m^2 ano (Narodoslawsky e Krotscheck, 1995).

Energia

A área associada a recursos de origem fóssil como carvão, óleo combustível e gás natural pode ser estimada empregando a mesma expressão proposta para a área associada ao consumo de matérias-primas de origem fóssil. No entanto, a área associada ao consumo de energia elétrica depende da matriz energética adotada na região. Essa área A_E é calculada usando a expressão:

$$A_E = \frac{F_{EE}}{y_{EM}} \quad (2.26)$$

onde F_{EE} é o consumo de energia (elétrica) do processo industrial e y_{EM} é a produtividade energética associada à respectiva matriz energética. Valores sugeridos para y_{EM} são apresentados por Narodoslawsky e Krotscheck (1995).

Infraestrutura

A área associada à infraestrutura compreende dois componentes, área de uso direto e área de uso indireto. A área de uso direto consiste na área ocupada pelas instalações do processo industrial. A área de uso indireto é a área depreciável, correspondente ao consumo de recursos, em sua maioria não-renováveis, para construção e manutenção das instalações.

A área associada ao uso indireto, A_{II} , é estimada de acordo com a expressão (Narodoslawsky e Krotscheck, 1995; Krotscheck e Narodoslawsky, 1996):

$$A_{II} = \frac{0,54C_{INV}}{C_E y_{EI} LS} \quad (2.27)$$

onde C_{INV} é o custo total de investimento, C_E é o custo energético e LS é o tempo de vida útil das instalações. Este componente apresenta uma contribuição pequena para o cálculo do índice de impacto ambiental de processos químicos.

Mão-de-obra

A área associada ao uso de mão-de-obra no processo produtivo também pode ser estimada. A estimativa desta área A_{MO} é dada por:

$$A_{MO} = N_{MO} a_{hab} \quad (2.28)$$

onde N_{MO} é o número de funcionários da atividade produtiva.

Dissipação de produtos

A fundamentação para a estimativa da área associada à dissipação de produtos gerados no processo industrial é a de que os rejeitos devem ser diluídos nos compartimentos ambientais até que alcancem suas concentrações aceitáveis. A dissipação sustentável dos produtos depende da taxa de renovação do compartimento ambiental específico R_c – ar, água ou solo – e da concentração natural ou máxima suportada em cada compartimento C_s .

A taxa de renovação ou reposição para o compartimento ambiental é dada em $\text{kg}/\text{m}^2\text{ano}$. Para a água, esta reposição corresponde à taxa de precipitação descontada da taxa de evaporação. Para solos, a taxa de renovação é determinada por sua capacidade de compostagem. A taxa de reposição para o compartimento ar é de difícil determinação devido à elevada velocidade de renovação. Para alguns componentes naturais, esta taxa pode ser determinada indiretamente. Alternativamente, e assumindo que os componentes descartados na atmosfera retornam aos compartimentos água e solo por algum mecanismo de transporte, as taxas de renovação para águas e solos podem ser aplicadas a emissões atmosféricas (Narodoslawsky e Krottscheck, 1995; Krottscheck e Narodoslawsky, 1996).

A taxa de renovação específica para o componente i corresponde à taxa em que este componente é removido do compartimento j de forma sustentável. Esta taxa pode ser estimada de acordo com a expressão:

$$S_{p,ij} = R_{c,j} C_{s,ij} \quad (2.29)$$

onde $S_{p,ij}$ corresponde à taxa de renovação do componente i no compartimento j ($\text{kg } i/\text{m}^2\text{ano}$), $R_{c,j}$ é a taxa de renovação do compartimento j ($\text{kg } j/\text{m}^2\text{ano}$) e $C_{s,ij}$ é a concentração natural ou sustentável do componente i no compartimento j ($\text{kg } i/\text{kg } j$).

A área correspondente à dissipação do componente i no compartimento j , $A_{p,ij}$, é determinada por:

$$A_{p,ij} = \frac{w_{ij}}{S_{p,ij}} \quad (2.30)$$

onde w_{ij} é a taxa de emissão do componente i para o compartimento j (kg i /ano). O valor determinado na expressão (2.30) é obtido para todos os componentes i , gerando múltiplos valores para $A_{p,ij}$. Assim, o valor selecionado para a área associada à dissipação de produtos no compartimento j , $A_{p,j}$, será o maior valor obtido, ou seja:

$$A_{p,j} = \max_i A_{p,ij} \quad (2.31)$$

A área associada à dissipação de produtos no meio ambiente A_p é obtida por:

$$A_p = \sum_{j=1}^{Nc} A_{p,j} \quad (2.32)$$

onde Nc é o número de compartimentos ambientais afetados pelo descarte de rejeitos. Valores sugeridos para $R_{c,j}$ e $S_{p,ij}$ foram apresentados por Narodoslowsky e Krotscheck (1995) e Krotscheck e Narodoslowsky (1996).

Com as áreas calculadas através das expressões de (2.24) a (2.32), obtém-se a área total utilizada pelo processo com auxílio de (2.23). Essa métrica tem a vantagem de converter todos os impactos ambientais em uma única unidade de medida, que é a área sob impacto. Essa formulação supera a necessidade de introduzir considerações subjetivas para agregação de diferentes categorias de impacto. Por outro lado, o SPI não prevê a ponderação distinta de impactos que possam ter maior relevância, a menos que, indiretamente, com o emprego de valores de $S_{p,ij}$ apropriados.

2.5 Abordagem da exergia

Exergia é uma propriedade que deriva da termodinâmica irreversível e combina a primeira e a segunda leis da termodinâmica em uma função. Significa o trabalho mínimo a ser fornecido do meio ao sistema ou o trabalho máximo que pode ser exercido pelo sistema sobre o meio (Seider *et al.*, 2003). Esse conceito tem sido empregado na avaliação da eficiência termodinâmica de processos químicos (Henley e Seader, 1981; Ratkje e De Swaan Arons, 1995; Seider *et al.*, 2003).

A determinação da exergia de uma corrente de processo depende da definição de um estado padrão de referência. Se for selecionado como estado de referência o meio ambiente natural, a exergia corresponde ao trabalho máximo que as correntes de processo realizam para retornar ao equilíbrio com o meio ambiente natural (Szargut, 1980). De acordo com Szargut (1980), a exergia é determinada pela equação:

$$B = B_k + B_p + B_{ph} + B_{ch} \quad (2.33)$$

onde B é a exergia, B_k é a exergia cinética, B_p é a exergia potencial, B_{ph} é a exergia física e B_{ch} é a exergia química. Considerando a aplicação em processos químicos, as contribuições cinética e potencial para a exergia podem ser desprezadas e a exergia pode ser expressa em função dos dois últimos termos da equação (2.33) (Morris, 1991).

A exergia física é definida pela expressão:

$$B_{ph} = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (2.34)$$

onde H é a entalpia, T é a temperatura absoluta e S é a entropia. O subscrito 0 refere-se ao estado de referência que, neste caso, é definido como o ambiente natural. A exergia física mede o trabalho máximo reversível necessário para levar uma corrente do processo ao equilíbrio com o estado de referência através de transformações físicas em temperaturas, pressões ou misturas.

A exergia química corresponde ao trabalho máximo reversível para um determinado componente químico da corrente de processo ser levado ao equilíbrio com a composição definida no estado de referência. Neste caso, o componente para o qual se deseja avaliar a exergia química pode não estar presente no ambiente de referência e o cálculo da exergia deve levar em consideração a transformação química correspondente. A equação que permite calcular a exergia química de uma espécie i é dada por:

$$b_{ch,i} = \Delta G_{f,i}^0 - \sum_{j=1}^{ne} \nu_j b_{ch,j}^0 \quad (2.35)$$

onde $b_{ch,i}$ é a exergia química do componente i , $\Delta G_{f,i}^0$ é a energia livre padrão de formação do componente i , ne é o número de elementos j presentes na transformação química que ocorre entre o componente i e o componente do estado padrão de referência, ν_j é o coeficiente estequiométrico do elemento j e $b_{ch,j}^0$ é a exergia química padrão do elemento j (Szargut, 1989; Hinderink *et al.*, 1996). As condições definidas para o meio ambiente padrão de referência e as formulações para o cálculo da exergia dos elementos encontram-se publicadas na literatura (Morris e Szargut, 1986; Szargut, 1989; Rivero e Garfias, 2006).

A partir da exergia química calculada para cada componente de uma corrente do processo, pode-se obter a exergia química dessa corrente conforme a expressão:

$$B_{ch} = \sum_{i=1}^n F_i b_{ch,i} \quad (2.36)$$

onde F_i é a vazão molar do componente i .

A medida da exergia representa o quanto um determinado componente encontra-se distante do equilíbrio com o meio ambiente natural de referência e, portanto, o descarte deste componente no meio ambiente introduz um impacto potencial. Esta propriedade também expressa o consumo de recursos energéticos do meio natural para produção de determinada espécie química. Assim, a exergia avaliada para os rejeitos industriais pode inferir o tamanho do impacto ambiental (Ayres *et al.*, 1998).

O balanço de exergia no processo industrial pode ser escrito de acordo com a equação:

$$B_w = B_F + \Delta B_{pro} - B_P \quad (2.37)$$

onde B_w é a exergia dos rejeitos industriais, B_F é a exergia dos recursos que alimentam o processo (matérias-primas, combustíveis, etc.), ΔB_{pro} é a variação de exergia que ocorre devido às perdas do processo e B_P é a exergia dos produtos. Da equação (2.37), resulta que, quanto maior for o consumo exergético dos recursos e maiores as perdas exergéticas do processo, maior será a exergia das emissões industriais. Desta forma, a exergia das emissões está associada ao consumo de recursos e à ineficiência do processo, sendo também uma medida de sustentabilidade.

Jørgensen (1992) descreveu processos ecológicos a partir de leis termodinâmicas. De acordo com o autor, as espécies que prevalecem em um ecossistema são aquelas que apresentam a capacidade de manter ou promover o crescimento da exergia do sistema. A variação total da exergia do ecossistema é compreendida por duas parcelas, uma parcela correspondente a variações externas, associadas aos recursos, e outra parcela correspondente a variações internas, associada a modificações estruturais promovidas pelas espécies que compõem o sistema. Quando variações externas, como a introdução de poluentes, consomem a exergia de recursos, as espécies componentes do ecossistema, têm o compromisso de promover modificações estruturais, adaptar-se a esta modificação, incrementando a exergia interna a fim de compensar os efeitos desse distúrbio. A diminuição da capacidade de espécies de um ecossistema em manter ou incrementar a exergia diante de um distúrbio é uma medida ecológica da poluição (Bastianoni, 1998). Decorre dessas considerações que a exergia dos rejeitos industriais é uma medida de distúrbios ou impactos exercidos sobre o ecossistema.

A exergia tem sido aplicada como métrica para avaliação do desempenho ambiental de processos industriais por meio da exergia cumulativa (Morris, 1991; Zhu *et al.*, 2005; Zhu, 2008), que consiste na quantificação da exergia e todos os recursos que compõem a cadeia produtiva, e através da avaliação da exergia das emissões industriais (Rosen e Dincer, 1999; Wang e Feng, 2000; Yi *et al.*, 2004; Anelkovic e Krstic, 2007).

De acordo com a abordagem que associa a exergia das emissões industriais aos impactos ambientais do processo industrial, o indicador de impacto ambiental é dado por:

$$E = B_w = B_{ph,w} + B_{ch,w} \quad (2.38)$$

onde $B_{ph,w}$ é a exergia física das emissões industriais e $B_{ch,w}$ é a exergia química das emissões industriais. Quando somente a contribuição química é considerada na composição de E , o indicador é chamado de exergia química padrão ou *standard chemical exergy* (SCE) (Rosen e Dincer, 1999).

O potencial de impacto ambiental E calculado por meio da exergia é um indicador global, ou seja, assim como o SPI descrito na seção 2.4, essa métrica dispensa a utilização de critérios subjetivos para agregação de múltiplos índices expressos em unidades distintas. Entretanto, a formulação apresentada na equação (2.38) não atribui diferentes níveis de importância aos impactos de maior relevância.

2.6 Outras métricas

A diversidade de unidades atribuídas para medir a intensidade do impacto ambiental permite a proposição de métricas diversas para quantificação. As abordagens descritas nas seções anteriores mostram que os indicadores de impacto ambiental propostos resultam de diferentes fundamentações.

Os indicadores de impacto ambiental são definidos para criar uma unidade de medida que, muitas vezes, expressa julgamentos subjetivos devido à complexidade dos mecanismos ecossistêmicos. Este cenário possibilita o desenvolvimento de um vasto conjunto de métricas, algumas vezes elaboradas para atender à solução de um problema específico.

O uso da expressão (2.19) para composição do indicador de impacto E é generalizado, porém com diferentes formulações para o fator de caracterização de impacto f_i . Métricas baseadas em uma escala auxiliar para dimensionamento dos impactos ambientais têm sido empregadas na avaliação ambiental de processos industriais. Dantus e High (1999) empregaram uma formulação para f_i de acordo com a expressão:

$$f_i = (f_{HEi} + f_{EEi})f_{EPi} \quad (2.39)$$

onde f_{HEi} é o fator efeito à saúde humana do componente, f_{EEi} é o fator de efeito ao meio ambiente do componente e f_{EPi} é o fator de potencial de exposição do componente. Estes fatores são derivados de escalas de valores propostas a partir de informações toxicológicas e propriedades físicas do componente i . Outras métricas baseadas na utilização de escalas de valores para composição de fatores de impacto são encontradas na literatura (Elliott *et al.*, 1996; Heinzle *et al.*, 1998; Achour *et al.*, 2005).

A demanda de energia cumulativa (CED) foi proposta como métrica para expressar o índice de impacto ambiental E . Este indicador foi utilizado na avaliação ambiental e de sustentabilidade de processos químicos (Sugiyama *et al.*, 2009; Banimostafa *et al.*, 2012). O

CED compreende o consumo de energia de recursos que alimentam o processo e o consumo energético para produzir as correntes que saem do processo. O indicador E tem as dimensões de energia e é expresso por:

$$E = \sum_{l=1}^L CED_l F_l + \sum_{m=1}^M CED_m F_m \quad (2.40)$$

onde L e M correspondem ao número total de correntes de entrada e de saída do processo, respectivamente. CED_l e CED_m são as demandas de energia cumulativa das correntes de entrada l e das correntes de saída m do processo, respectivamente. F_l e F_m são as correntes de entrada l e de saída m do processo, respectivamente.

Indicadores de desempenho ambiental também podem ser desenvolvidos para uma aplicação industrial específica. Um exemplo de conjunto de indicadores desse tipo foi proposto na avaliação ambiental de um processo típico da indústria têxtil (Ren, 2000).

2.7 Resumo das métricas ambientais

Nas seções precedentes, foram apresentadas diversas abordagens utilizadas para compor indicadores capazes de representar o impacto ambiental de emissões industriais. Verifica-se que não há uma uniformidade nas métricas ambientais existentes. Diferentes fundamentos são utilizados para medir o impacto ambiental de cargas poluentes. A seguir, é apresentado um resumo das métricas ambientais descritas neste capítulo.

Na seção 2.1, foram apresentadas métricas ambientais baseadas na abordagem de volumes críticos. Foram descritos os modelos apresentados por Guinée *et al.* (1993) e Fathi-Afshar e Yang (1985), de acordo com as equações (2.1) e (2.3). Esses modelos estimam o potencial de impacto ambiental a partir do volume do compartimento ambiental necessário para a diluição dos poluentes até que alcancem concentrações consideradas aceitáveis.

Na seção 2.2, foram descritas as métricas desenvolvidas de acordo com a abordagem das categorias de impacto ambiental. O modelo multi-critério apresentado por Azapagic e Perdan (2000), e descrito conforme equações (2.6), (2.7) e (2.8), permite estimar potenciais de impacto ambiental a partir do produto entre as taxas de emissão de poluentes e seus respectivos fatores de caracterização de impacto. Essa abordagem gera um índice de impacto ambiental para cada categoria pré-selecionada. Nesta seção, também foram descritos os indicadores chamados Eco-Indicador 95 e Eco-Indicador 99. Estes indicadores foram propostos para agregar os diversos índices gerados para cada categoria em um único indicador.

Na seção 2.3, foi descrito em detalhes o método *waste reduction algorithm* desenvolvido pela USEPA para avaliação ambiental de processos industriais (Cabezas *et al.*, 1997; 1999; Young e Cabezas, 1999). O modelo é derivado de um balanço de potenciais de impacto ambiental em analogia aos balanços de massa e energia de processos químicos. Nesta

métrica, o fator de caracterização ambiental agrega as diversas categorias de impacto, permitindo escrever um potencial de impacto ambiental através de um único indicador.

A seção 2.4 descreve o índice de sustentabilidade de processos desenvolvido por Narodslawsky e Krotscheck (2000) para avaliar a sustentabilidade de processos industriais. De acordo com o modelo proposto, o potencial de impacto ambiental das emissões industriais pode ser representado por uma área de superfície necessária para diluir a carga poluente até níveis considerados aceitáveis.

Na seção 2.5, a avaliação de impactos ambientais é descrita a partir de uma abordagem exergética do uso dos recursos naturais. A exergia é uma propriedade termodinâmica que pode ser escrita de modo a representar o conteúdo energético fornecido pelo ambiente natural para formar os rejeitos industriais e, portanto, é uma medida do impacto ambiental associado ao esgotamento de recursos naturais (Ayres *et al.*, 1998; Morris, 1991).

A seção 2.6 descreve outras métricas baseadas em argumentos diversos. Destacam-se métricas definidas a partir do uso de escalas e a métrica baseada na demanda de energia cumulativa proposta por Sugiyama *et al.* (2009).

A Tabela 2.2 apresenta um quadro resumo das métricas descritas neste capítulo. São apresentados os modelos empregados no cálculo do indicador de impacto ambiental e as principais referências.

Tabela 2.2 – Grupos de métricas ambientais, modelos e referências.

Grupo	Modelo	Referências
Volumes críticos	$E_{ij} = \frac{w_i}{CMA_{ij}}$	Guinée <i>et al.</i> (1993)
	$E_{iA} = \frac{w_i P_i^S}{TLV_i P}$	Fathi-Afshar e Yang (1985)
Categorias de impacto	$E_k = \sum_{i=1}^n f_{ki} w_i$	Azapagic e Perdan (2000)
	Eco-Indicadores $E = \sum_{k=1}^N \alpha_k \frac{E_k}{E_k^T}$	Sonnemann <i>et al.</i> (2003)
Algoritmo para redução de resíduos (USEPA)	WAR $E = \sum_{i=1}^n f_i w_i$ $f_i = \sum_{k=1}^N \alpha_k f_{ki}^S$	Cabezas <i>et al.</i> (1997)
Índice de sustentabilidade de processos	SPI $E = \sum_{j=1}^{Nc} A_{p,j}$ $A_{p,j} = \max_i A_{p,ij}$ $A_{p,ij} = \frac{w_{ij}}{R_{c,j} C_{s,ij}}$	Narodoslawsky e Krotscheck (1995)

Tabela 2.2 – Grupos de métricas ambientais, modelos e referências (continuação).

Grupo	Modelo	Referências
Exergia	Exergia química padrão (SCE)	Ayres <i>et al.</i> (1998)
	$E = \sum_{i=1}^n F_i b_{ch,i}$ $b_{ch,i} = \Delta G_{f,i}^0 - \sum_{j=1}^{ne} \nu_j b_{ch,j}^0$	
	Exergias física e química	Morris (1991)
	$E = B_{ph,w} + B_{ch,w}$ $B_{ph} = H - H_0 - T_0(S - S_0)$	
Outras métricas	Demanda de energia cumulativa (CED)	Sugiyama <i>et al.</i> (2009)
	$E = \sum_{l=1}^L CED_l F_l + \sum_{m=1}^M CED_m F_m$	
	Critérios de impacto definidos a partir de escalas de valores.	Elliott <i>et al.</i> (1996) Heinzle <i>et al.</i> (1998) Achour <i>et al.</i> (2005)

Capítulo 3

Revisão bibliográfica – Parte II :

Sistemática para projetos de prevenção da poluição

Processos industriais podem ser projetados de modo a prevenir a ocorrência de problemas ambientais causados por altas taxas de emissão de poluentes. As técnicas empregadas no projeto de processos químicos com este propósito são conhecidas como técnicas de prevenção da poluição. Neste caso, o conceito da prevenção da poluição é aplicado no projeto de plantas novas. Entretanto, projetos de prevenção da poluição também podem ser desenvolvidos a fim de modificar processos existentes, com o objetivo de corrigir a operação responsável por danos ambientais ou compensar prejuízos ambientais produzidos em um período de tempo transcorrido no passado. Esses temas são explorados nesta tese, apresentando sistemáticas que se utilizam dos conceitos de prevenção da poluição e da inserção da função ambiental no projeto de processos químicos.

Antes que sejam abordadas as técnicas utilizadas para minimização de impactos ambientais por meio do projeto de processos, é importante que se tenha uma compreensão a respeito das causas da poluição industrial. A poluição industrial é uma consequência das emissões industriais que podem ser pontuais ou difusas. As emissões pontuais têm origem em fontes fixas, como, por exemplo, as emissões de uma chaminé para descarga de gases exaustos de combustão. As emissões pontuais são de fácil localização no processo. Podem ser localizadas fisicamente quando a planta industrial se encontra instalada, ou em linhas de corrente de descarte final de fluxogramas de processos, ainda na fase de projeto. As emissões pontuais podem ser medidas ou estimadas por balanços materiais. A origem das emissões difusas é mais complexa. São conhecidas como emissões fugitivas, derivadas de pontos de vazamentos em conexões de tubulações e equipamentos e partes móveis de motores e válvulas. A estimativa dessas emissões é realizada com auxílio de modelos matemáticos (Bauer, 2003), porém a quantificação das emissões fugitivas não é tão precisa quanto à quantificação das emissões pontuais.

Fonyo *et al.* (1994) classificaram as emissões industriais em dois grupos: emissões intrínsecas ao processo e emissões extrínsecas. As emissões intrínsecas são associadas ao processo produtivo, enquanto as emissões extrínsecas são relacionadas a operações, manutenção, detalhes construtivos e utilidades. A Tabela 3.1 exemplifica esta classificação.

Tabela 3.1 – Classificação das emissões industriais.

Classe	Subclasse	Exemplos
Emissões intrínsecas	Entradas e saídas dos processos	Emissões associadas à química do processo como produção de subprodutos e descarte de catalisadores.
	Estrutura de reciclo	Emissões relacionadas ao sistema de reação como a distribuição de produtos (seletividade e equilíbrio) e uso de componentes auxiliares (transmissores de calor e solventes).
	Sistemas de separação	Emissões derivadas dos sistemas de recuperação de vapores, líquidos e sólidos, como perda de solventes, purgas e lavagem de sólidos.
Emissões extrínsecas	Geral	Lavagem de tanques e equipamentos, derramamentos e vazamentos, emissões fugitivas e resíduos de manutenção.
	Ocasional	Geração de produtos fora de especificação (<i>off-spec</i>), partidas e paradas de planta, mau funcionamento de unidades, perdas por amostragem e resíduos de manutenção não programada.
	Energia	Emissões de utilidades como gases de combustão e purgas de sistemas de resfriamento e geração de vapor.

As emissões industriais e, conseqüentemente, os respectivos impactos ambientais resultam do projeto, manutenção e operação do processo industrial. Em especial, o projeto do processo químico determina as emissões intrínsecas e parte das emissões extrínsecas. Assim, é relevante a prática de projetos de processos químicos que consideram a função ambiental nas fases preliminares do projeto conceitual.

Este capítulo tem o objetivo de apresentar uma revisão das sistemáticas utilizadas para introduzir considerações ambientais no projeto de processos químicos. Na seção 3.1, as técnicas de prevenção da poluição identificadas na literatura são descritas. Em seguida, a seção 3.2 aborda como essas técnicas podem ser consideradas na síntese de processos químicos. Os conceitos abordados neste capítulo compreendem a base do projeto ambientalmente consciente na indústria química.

3.1 Técnicas de prevenção da poluição

O procedimento trivial para controle da poluição industrial consiste em submeter as emissões geradas a processos de tratamento antes de seu descarte em compartimentos ambientais. Essas técnicas, conhecidas como técnicas de *fim-de-tubo*, tornaram-se populares na década de 70 (El-Halwagi, 1997). O problema associado às técnicas de *fim-de-tubo* é o fato de que não têm o compromisso de eliminar ou minimizar as emissões, transferindo o problema de uma categoria ou compartimento ambiental para outro, e resultando em um problema de gerenciamento de resíduos industriais (Smith, 2005). Um exemplo clássico desse problema é o tratamento biológico de efluentes líquidos industriais. A carga poluente da emissão industrial é convertida em biomassa que compreende o lodo do sistema de tratamento, isto é, um resíduo sólido industrial que é depositado em aterros industriais. Neste caso, o impacto ambiental que seria aplicado em águas superficiais é transferido ao solo.

Uma forma eficiente de minimização dos impactos ambientais da indústria consiste na eliminação ou redução das emissões. Para atingir este objetivo, técnicas de redução dos resíduos na fonte, ou o reciclo e reuso desses resíduos, devem ser aplicadas. Essas técnicas são conhecidas como técnicas de prevenção da poluição e têm o compromisso de minimizar a geração dos resíduos industriais antes de enviá-las aos processos de tratamento e disposição final. Essas técnicas também são identificadas na literatura como técnicas de minimização de resíduos e tecnologias de processos limpos (Fonyo *et al.*, 1994; Smith, 2005). Um interesse crescente pela aplicação dessas técnicas, com uma consequente economia sobre os processos industriais, surgiu na década de 80 (El-Halwagi, 1997).

Ao fim da década de 90 e anos 2000, destaca-se a série de conferências PRES, *Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction*, que têm contribuído com vários métodos e estudos de caso aplicados à prevenção da poluição (Friedler, 2010; Klemeš *et al.*, 2010).

A seguir, é apresentada uma descrição sucinta de algumas técnicas para prevenção da poluição, usualmente empregadas na indústria de processos químicos.

3.1.1 Economia do átomo

A escolha da rota química é uma etapa preliminar na síntese de processos. As reações de síntese química para obtenção de um determinado produto podem gerar subprodutos sem valor comercial, ou seja, rejeitos que serão produzidos em quantidades estequiométricas. A seleção de rotas que não geram estes subprodutos elimina a geração de rejeitos e agrega o conceito de prevenção da poluição na fase preliminar de concepção da química do processo.

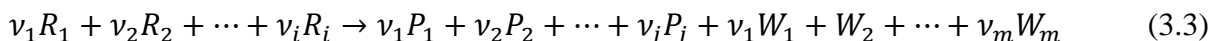
Consiste em uma das diversas técnicas da *química verde*, conceito introduzido no início dos anos 90 e fundamentado em um conjunto de princípios para tornar os processos químicos mais sustentáveis.

Consideram-se as reações representadas pelas equações (3.1) e (3.2):



onde A , B e E são reagentes, C é o produto desejado e D é o rejeito. A síntese química representada por (3.1) produz um resíduo industrial em quantidades estequiométricas quando C é produzido. Em (3.2), não há produção de resíduo industrial. Diz-se que a economia do átomo em (3.2) é de 100%, ou seja, a massa de todos os reagentes têm um aproveitamento de 100% para a geração de produtos (Lancaster, 2002). A escolha de reações de adição como essa elimina a produção de resíduos na fonte de geração.

Dada a reação expressa pela equação (3.3):



onde ν_i , ν_j e ν_m são os coeficientes estequiométricos, R_i são os reagentes, P_j são os produtos e W_m são os resíduos, define-se dois indicadores, conforme (3.4) e (3.5):

$$EAtom = \frac{\sum_j \nu_j \bar{M}_{Pj}}{\sum_i \nu_i \bar{M}_{Ri}} \quad (3.4)$$

$$EFactor = \frac{\sum_m \nu_m \bar{M}_{Wm}}{\sum_i \nu_i \bar{M}_{Ri}} \quad (3.5)$$

onde M_{Ri} , M_{Pj} e M_{Wm} são, respectivamente, os pesos moleculares dos reagentes, produtos e resíduos. Os fatores calculados por $EAtom$ e $EFactor$ expressam o aproveitamento da massa de reagentes em produtos e o desperdício de reagentes em resíduos, respectivamente.

Para reações do tipo dado por (3.2), O $EAtom$ é de 100% e o $EFactor$ é de 0%. A seleção de rotas de síntese química com este resultado oferece uma grande contribuição para a prevenção da poluição. Esse resultado expressa uma máxima economia de moléculas, sem desperdício com a produção de rejeitos. A utilização dessa ferramenta na análise de possíveis rotas de síntese química confere contribuição relevante para a prevenção da poluição, na medida em que auxilia a seleção de tecnologias com menor geração de resíduos na fonte.

3.1.2 Substituição de materiais

A concepção de materiais alternativos no desenvolvimento do processo novo ou em melhorias de processos existentes tem um grande potencial para redução de resíduos na fonte de geração. A redução no uso de materiais de fontes não-renováveis, a seleção de solventes que oferecem menor risco ambiental e o emprego de catalisadores alternativos e biocatalisadores são exemplos de contribuições para a sustentabilidade de processos químicos com reflexos na prevenção da poluição.

A substituição de materiais convencionalmente empregados na indústria química por solventes e catalisadores benignos do ponto de vista ambiental é derivada dos princípios da *química verde*. Também derivam daí a seleção de matérias-primas não-tóxicas, não-perigosas e a escolha de rotas de síntese química ambientalmente mais favoráveis. A USEPA desenvolveu uma ferramenta, disponível para uso *on-line* em <http://fusion.stolaf.edu/gca/>, com a finalidade de assistir a seleção de tecnologias baseadas na *química verde*. O *Green Chemistry Assistant* permite avaliar a afinidade ambiental de reagentes, solventes, catalisadores e sínteses químicas.

Redução do uso de materiais de fontes não-renováveis

As reservas naturais para materiais de fontes não-renováveis são limitadas. A taxa de regeneração desses recursos, determinada pelos ciclos geoquímicos, é lenta quando comparada à regeneração de materiais de fontes renováveis. O uso indiscriminado de materiais de fontes não-renováveis nos processos químicos introduz um problema à sustentabilidade da atividade produtiva. O uso de materiais de fontes renováveis, além ser ilimitado, também permite a redução das emissões de CO₂ sob o ponto de vista do ciclo de vida da cadeia produtiva (Lancaster, 2002; Bozell, 2002).

Em termos práticos, a substituição de materiais de fontes não-renováveis por materiais derivados de fontes renováveis é verificada no uso de biomassa, óleo vegetal e biodiesel como combustíveis para o processo industrial. O uso desses materiais, além de permitirem a redução das emissões de CO₂ produzidas, seu transporte, estoque e suas emissões apresentam menor potencial de impacto ambiental.

O emprego de materiais de origem renovável na síntese química ainda é limitado, em fase de desenvolvimento. A produção de polímeros a partir de matérias-primas derivadas de fontes renováveis são exemplos dessa prática. O ácido polilático, PLA, produzido a partir do amido de milho, encontra aplicações na produção de embalagens e materiais têxteis (Lancaster, 2002). A celulose é o composto orgânico mais abundante no planeta, apresentando potencial para o uso em sínteses orgânicas. A produção do ácido levulínico a partir de material celulósico permite a síntese do ácido difenólico, um substituto ao bisfenol A (Bozell, 2002). A síntese do etileno a partir de matéria-prima derivada da biomassa, como na desidratação do etanol, é uma alternativa à rota petroquímica tradicionalmente empregada na produção do polietileno (Haro *et al.*, 2013).

Seleção de solventes

Solventes são empregados em processos químicos como meio reacional, na recuperação de componentes de correntes gasosas, líquidas ou sólidas, em processos de secagem ou desidratação e na limpeza de equipamentos. Podem ocorrer emissões de solventes na purga de equipamentos, volatilização em sistemas abertos e como emissões fugitivas, tanto de equipamentos de processo como de tanques de armazenamento. As emissões de solventes orgânicos estão associadas a impactos como aquecimento global, esgotamento de ozônio, formação de oxidantes fotoquímicos, toxicidade humana e ecotoxicidade. Além disso, solventes orgânicos são materiais perigosos, inflamáveis, conferindo riscos à segurança dos processos. A substituição de solventes orgânicos por solventes benignos do ponto de vista ambiental reduz esses impactos.

A escolha de um solvente S para separar um componente A de outras espécies B leva em consideração as propriedades de seletividade β , potencial do solvente S_{PS} , coeficiente de distribuição do soluto K_D , e perda de solvente S_L , conforme equações (3.6) a (3.9) (Seider *et al.*, 2003):

$$\beta = \frac{\gamma_{B,S}^{\infty} \bar{M}_A}{\gamma_{A,S}^{\infty} \bar{M}_B} \quad (3.6)$$

$$S_{PS} = \frac{1}{\gamma_{A,S}^{\infty}} \frac{\bar{M}_A}{\bar{M}_S} \quad (3.7)$$

$$K_D = \frac{\gamma_{A,B}^{\infty} \bar{M}_B}{\gamma_{A,S}^{\infty} \bar{M}_S} \quad (3.8)$$

$$S_L = \frac{1}{\gamma_{S,B}^{\infty}} \frac{\bar{M}_S}{\bar{M}_B} \quad (3.9)$$

onde γ_{ij}^{∞} é o coeficiente de atividade do par ij em diluição infinita. Este coeficiente pode ser estimado a partir do método UNIFAC de contribuição de grupos. M_i é o peso molecular da respectiva espécie i .

Convencionalmente, solventes são selecionados de modo a maximizar os três primeiros parâmetros apresentados acima e minimizar o último. Para selecionar solventes benignos do ponto de vista ambiental, indicadores adicionais de potencial de impacto ambiental devem integrar o procedimento de escolha, como objetivos a serem minimizados ou como restrições. Indicadores elaborados a partir das métricas descritas no capítulo 2 podem ser utilizados com esse propósito.

Fatores que também podem ser empregados para a avaliação ambiental de solventes são: o fator de bioconcentração em tecidos vivos, BCF, e a concentração letal do solvente, LC₅₀. Estes fatores são expressos em função do coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} ,

propriedade tabulada para as espécies químicas, conforme apresentado nas equações (3.10) e (3.11) (Seider *et al.*, 2003):

$$\log_{10} BCF = 0,76 \log_{10} K_{ow} - 0,23 \quad (3.10)$$

$$\log_{10} LC_{50} = -0,87 \log_{10} K_{ow} - 0,11 \quad (3.11)$$

De acordo com as equações (3.10) e (3.11), a afinidade ambiental de um solvente pode ser expressa através de uma especificação para o coeficiente de partição octanol-água. Outras propriedades como o ponto de fulgor e a pressão de vapor do solvente podem ser utilizadas como medida do risco de explosão e contaminação atmosférica, respectivamente. Essas propriedades podem ser relacionadas à temperatura de ebulição do solvente.

Solventes clorados são reconhecidos por seu potencial de toxicidade e baixa biodegradabilidade. De modo geral, solventes clorados devem ser substituídos por solventes não-clorados, como solventes à base de terpeno e ácido cítrico. Solventes como cloreto de metileno e benzeno podem ser substituídos por espécies de menor toxicidade como acetato de etila e isopropilacetato. O uso de solventes polares como dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF) deve ser evitado, pois estes solventes exigem diluição com água, dificultando a recuperação do solvente e provocando a contaminação de efluentes líquidos industriais. Essas recomendações foram apresentadas por Liu (1999), assim como regras gerais de biodegradabilidade de solventes.

Novos desenvolvimentos têm contribuído com a seleção de solventes alternativos, com propriedades benignas do ponto de vista ambiental. São exemplos o CO₂ supercrítico, água superaquecida e líquidos iônicos (Lancaster, 2002).

A temperatura e pressão críticas do CO₂ são, respectivamente, 31°C e 73,8 bar. Obtém-se o CO₂ supercrítico submetendo-o a condições de temperatura e pressão superiores às do ponto crítico. Sob estas condições, não existe distinção entre líquido e gás e as propriedades apresentam características intermediárias. Muitos líquidos e sólidos são solúveis em CO₂ supercrítico e a solubilidade de cada espécie química é altamente correlacionada à densidade do CO₂. A densidade do CO₂ supercrítico é facilmente alterada com pequenas variações na temperatura o que o torna um solvente seletivo e permite a fácil separação de solutos (Tanchoux e Leitner, 2002).

O CO₂ é inócuo, não tóxico, não participa de reações de formação de oxidantes fotoquímicos e de esgotamento de O₃. Substitui solventes orgânicos, introduzindo características benignas do ponto de vista ambiental. O n-pentano, por exemplo, é solúvel em CO₂ supercrítico sob densidades mais baixas, enquanto a piridina é dissolvida sob alta densidade. A elevada capacidade de difusão em meios porosos incrementa a taxa de transferência em processos de extração. O emprego do CO₂ supercrítico como meio reacional também confere altas taxas de transferência, facilidade de separação de produtos e inibe a

deposição de coque em catalisadores. Este encontra aplicações na síntese de pequenas moléculas, em polimerizações, na síntese de produtos farmacêuticos, processos biotecnológicos, e como substituto de solventes empregados em processos de tingimento na indústria têxtil (Ramsey *et al.*, 2009).

A água, sob pressões elevadas, mantém-se líquida em temperaturas entre 100 e 200°C. Nestas condições, o produto iônico é aumentado, acentuando suas características ácido-base e a polaridade é reduzida. Essas características permitem a solubilização de espécies químicas orgânicas, podendo substituir solventes orgânicos (Clifford, 2002).

Líquidos iônicos também são empregados em substituição a solventes orgânicos. Constituem-se de cátions orgânicos de amônio combinados a ânions inorgânicos. São líquidos de baixo ponto de fusão e volatilidade muito reduzida. Podem agir como solventes e como catalisadores, eliminando os resíduos gerados em sistemas catalíticos. Como apresentam baixa volatilidade, a separação de produtos pode ser realizada por destilação sob baixa pressão, sem ocorrerem perdas significativas do líquido iônico por evaporação ou via emissões fugitivas (Nelson, 2003).

Seleção de catalisadores

A catálise tem influência direta sobre as rotas de síntese química. A escolha do catalisador é determinante para a definição de sistemas reacionais com economia do átomo elevada, proporcionando baixa geração de subprodutos e resíduos industriais.

Na síntese orgânica, diversos catalisadores têm sido utilizados para promover reações de oxidação, reações ácido-catalisadas e reações de Friedel-Crafts. Para estes propósitos, catalisadores tradicionais como HF, H₂SO₄, Co(OAc)₂ + AcOH e AlCl₃ têm sido empregados. O uso desses catalisadores introduz problemas ambientais, pois são tóxicos, produzem efluentes corrosivos e as sínteses orgânicas geram subprodutos que exigem sistemas complexos de separação. O catalisador AlCl₃, por exemplo, é um catalisador poderoso utilizado em sínteses de Friedel-Crafts. No entanto, é um sólido tóxico e corrosivo e a separação do meio reacional exige o emprego de água de *quench*, contaminando efluentes líquidos (Martin, 2002).

A seleção de catalisadores benignos do ponto de vista ambiental pode ser considerada *o coração da química verde*. A Tabela 3.2 apresenta os princípios da química verde, a relação com os objetivos da catálise e os resultados sobre a prevenção da poluição (Centi e Perathoner, 2003).

Tabela 3.2 – Relação entre química verde, catálise e prevenção da poluição.

Princípio da <i>química verde</i>	Objetivo da catálise	Efeito sobre a prevenção da poluição
Economia do átomo	Maximizar a seletividade	Redução ou eliminação da geração de resíduos na etapa de reação
Processos simples e seguros	Reduzir a complexidade da síntese e a necessidade de reações intermediárias criando uma única etapa sobre um complexo sólido catalisado	Eliminar a necessidade de múltiplos reatores com separação de intermediários e produção de emissões controladas e fugitivas
Eliminar ou minimizar resíduos	Reduzir ou evitar a formação de subprodutos	Redução ou eliminação da geração de resíduos na etapa de reação
Evitar componentes químicos tóxicos ou solventes	Evitar o uso de solventes via catálise heterogênea	Redução do impacto associado às emissões das espécies químicas presentes no processo
Empregar matérias-primas renováveis	Uso de recursos naturais na síntese química	Redução do impacto associado às emissões das espécies químicas presentes no processo e na cadeia produtiva

Catalisadores ácidos sólidos, como os zeólitos, são uma alternativa aos catalisadores convencionais AlCl_3 , HF e H_2SO_4 . Os zeólitos são materiais não-perigosos, não-tóxicos, de fácil manuseio e que dispensam o uso de solventes. A catálise se dá em meio heterogêneo, de fácil separação. Além dos zeólitos, óxidos, resinas de troca iônica, fosfatos, argilas, óxidos complexos, heteropoliácidos e zircônia sulfatada também são empregados. Um grande número de sínteses orgânicas utiliza a catálise ácida sólida, substituindo catalisadores de impacto ambiental elevado. Destaca-se o craqueamento catalítico de frações do petróleo na síntese de combustíveis de alta octanagem. Esses processos convencionalmente ocorrem em meio reacional homogêneo, catalisado por HF e H_2SO_4 . Outro exemplo relevante é o processo Mobil-Badger de produção do cumeno que substitui o catalisador usual AlCl_3 por zeólitos. A catálise ácida sólida encontra aplicações em muitas outras sínteses, tais como alquilação,

isomerização, desidratação, eterificação, hidrocraqueamento, hidratação, esterificação, oligomerização e desproporcionamento (Harmer, 2002).

Catalisadores do tipo reagentes suportados são constituídos por um suporte de elevada área superficial, que pode ser orgânico ou inorgânico, impregnado com uma monocamada de um componente ativo (ex.: $ZnCl_2$). Esses catalisadores são classificados como não-tóxicos e não-corrosivos. São adicionados na forma de pó ao meio reacional, sendo facilmente separados por filtração. Este tipo de catalisador substitui catalisadores convencionais para reações de Friedel-Crafts, reações de esterificação e reações de oxidação orgânica. Nas reações de Friedel-Crafts, o $AlCl_3$ é substituído, solventes clorados são eliminados e observa-se uma melhor seletividade em substituições aromáticas. Nas reações de esterificação, os catalisadores ácidometanosulfônico (MAS), ácido p-toluenosulfônico (PTSA) e sais metálicos são substituídos, além de minimizar problemas de coloração nos produtos e reduzir os impactos associados a processos de branqueamento. Nas reações de oxidação orgânica, sais de Co em ácido acético, utilizados como catalisador, são substituídos por catalisadores do tipo reagente suportado de alta eficiência (Martin, 2002).

Biocatalisadores constituem uma alternativa recente para redução de impactos ambientais em sínteses orgânicas. Enzimas podem catalisar reações químicas em uma faixa moderada de pH, entre 4 e 9, sob baixas pressões e temperaturas entre 10 e 50°C. O emprego de biocatalisadores elimina a necessidade de operação em condições extremas, minimizando riscos industriais, reduz o consumo energético devido às baixas temperaturas e substitui catalisadores metálicos ou em ambientes altamente ácidos ou alcalinos. Os biocatalisadores também são muito seletivos, minimizando resíduos na origem. A biocatálise encontra aplicações na indústria farmacêutica, de alimentos, de fragrâncias, na síntese de carboidratos e em processos de polimerização (Holland, 2002).

3.1.3 Sistemas de reação

Um conjunto de regras heurísticas foi proposto por Smith (2005) para redução de resíduos gerados na seção de reação. Segundo o autor, a geração de resíduos na seção de reação tem origem na perda de reagentes não convertidos, na formação de subprodutos, na presença de impurezas em correntes de alimentação e na degradação e perda de catalisadores.

Eventualmente, reagentes não convertidos são de difícil separação, sendo descartados em correntes de purga de processos. Nesses casos, a geração de resíduos pode ser reduzida aumentando a conversão dos reagentes. Variáveis de projeto e operação como o tempo de residência, temperatura, pressão e concentrações podem ser manipuladas com esse objetivo. A seleção de catalisadores mais eficientes também contribui com o incremento da conversão.

A produção de subprodutos pode ocorrer em reações primárias ou secundárias. Subprodutos sem valor comercial são resíduos do processo que exigem tratamento e disposição em compartimentos ambientais. Quando a geração de subprodutos se dá preferencialmente através de uma reação primária, a única alternativa de redução consiste na seleção de uma nova rota de síntese química, aplicando os princípios da *química verde*. Entretanto, quando a formação de subprodutos se dá através de reações secundárias, variáveis

de projeto e operação podem ser ajustadas para melhorar a seletividade do sistema de reações. O projeto do sistema de reatores (por exemplo: PFR, CSTR e uso de reciclos), pressão de operação, perfil de temperaturas e concentração de reagentes são condições que influenciam a distribuição dos produtos em reações múltiplas. Além dessas condições, catalisadores exercem grande influência na seletividade.

Quando a geração de subprodutos não pode ser evitada, uma estratégia possível consiste em agregar valor comercial. Subprodutos podem ser enviados a uma seção adicional de reação para convertê-los em matérias-primas que podem ser recicladas no próprio processo ou em novos produtos com valor comercial. A aplicação desta técnica elimina a emissão de resíduos e a necessidade de disposição em compartimentos ambientais.

Impurezas presentes em correntes de alimentação, quando não participam de reações com os reagentes e produtos, são rejeitos que devem ser descartados para não acumularem no processo. Essas impurezas também podem ser responsáveis por reações secundárias, gerando subprodutos sem valor comercial. Neste caso, a estratégia recomendada consiste em submeter as correntes de alimentação a processos de purificação anteriores à seção de reação.

Tal como discutido na seção 3.1.2, a catálise heterogênea é usualmente mais vantajosa do ponto de vista ambiental, pois torna mais fácil a separação entre o catalisador e os demais componentes do sistema reacional. No entanto, catalisadores heterogêneos sofrem processos de degradação, ocasionando perdas ou a necessidade de substituição. Medidas para melhorar a distribuição de fluxos materiais e de calor, emprego de diluentes, melhoramentos em sistemas de controle e incremento da resistência mecânica de catalisadores ajudam a reduzir essas perdas.

Como visto, existe um vasto conjunto de diretrizes heurísticas que podem ser aplicadas para minimizar a geração de resíduos na etapa de conversão do processo químico. A seleção das melhores práticas aplicáveis pode ser norteadas por critérios econômicos. Entretanto, do ponto de vista ambiental, é relevante que a aplicação dessas técnicas gere não somente uma redução sobre a quantidade de resíduos, mas também sobre o impacto ambiental associado. Neste sentido, foi introduzida a expressão da lei de taxa de potencial de impacto ambiental para assistir o projeto de sistemas de reatores e a determinação de condições operacionais comprometidos com a diminuição do impacto ambiental global (Chen e Feng, 2005; 2008).

A expressão da lei de taxa de potencial de impacto ambiental é derivada da definição de geração de impacto ambiental, E_{gen} , do algoritmo WAR descrito no capítulo 2. A lei de taxa consiste em expressar o impacto ambiental gerado sob a forma de uma taxa de reação, r_{PEI} , conforme equação (3.12):

$$dE_{gen} = r_{PEI}dV \quad (3.12)$$

onde V é o volume do sistema reacional. O volume V pode ser associado ao balanço material do reagente limitante A, obtendo-se as equações (3.13) e (3.14) para os modelos de reatores PFR e CSTR, respectivamente, de acordo com:

$$E_{gen} = \int_{C_{A0}}^{C_A} v_0 \frac{r_{PEI}}{r_A} dC_A \quad (3.13)$$

$$E_{gen} = v_0 \frac{r_{PEI}}{r_A} (C_A - C_{A0}) \quad (3.14)$$

onde v_0 é a vazão volumétrica de alimentação do reator, C_A e C_{A0} são as concentrações final e inicial do reagente limitante A, respectivamente, e r_A é a taxa de reação do reagente limitante A. A taxa de potencial de impacto r_{PEI} é definida de acordo com:

$$r_{PEI} = \sum_{i=1}^n r_i f_i \bar{M}_i \quad (3.15)$$

onde r_i é a taxa de reação do componente i , f_i é o fator de potencial de impacto ambiental definido por (2.20) e M_i é o peso molecular do componente i . A partir da definição dada por (3.15), r_{PEI} pode ser expressa em função das variáveis de projeto e operação do sistema de reações e as condições mais favoráveis do ponto de vista ambiental são determinadas com a minimização de E_{gen} . Aplicações desta técnica são abordadas por Chen e Feng (2005; 2008) para análise de sistemas de reatores e condições operacionais.

3.1.4 Sistemas de separação e reciclo

Normalmente, a conversão de reagentes em produtos não alcança 100%. Conversões inferiores a 100% podem ser impostas pela seletividade, restrições operacionais ou pelo próprio projeto do reator. A introdução de sistemas de separação para recuperação de reagentes não convertidos e reciclo à unidade de reação permite a recuperação desses materiais e, conseqüentemente, a minimização de perdas do processo. Sistemas de separação e reciclo, além de reduzir o impacto econômico relacionado às perdas de materiais, também contribuem com a minimização das emissões industriais e seus impactos ambientais associados.

Integram o projeto de sistemas de separação e reciclo a seleção de processos de separação e a definição da estrutura de reciclo. Regras heurísticas para composição desses sistemas foram introduzidas por Douglas (1988) no projeto conceitual de processos químicos. Inicialmente, o objetivo central do projeto conceitual de processos químicos era o seu desempenho econômico. Posteriormente, o procedimento hierárquico para a síntese de processos químicos foi revisado por Douglas (1992), incorporando a minimização de resíduos em seus objetivos.

O procedimento hierárquico para o projeto conceitual de processos é organizado em etapas. Em cada etapa, um conjunto de aspectos é analisado e decisões são tomadas. Ao avançar para as próximas etapas de análise, novos aspectos são analisados, assumindo as escolhas realizadas nas etapas subsequentes. Desse modo, reduz-se a complexidade do problema global de síntese de processos.

O projeto conceitual de processos para a minimização de resíduos restringe-se às quatro primeiras etapas do procedimento hierárquico, conforme apresentado na Tabela 3.3 (Douglas, 1992). De acordo com a Tabela 3.3, verifica-se que as etapas 3 e 4 do procedimento hierárquico do projeto conceitual de processos correspondem à síntese de sistemas de separação e reciclo.

A definição da estrutura de reciclo depende da compreensão das correntes intermediárias geradas no processo. Reagentes não convertidos e solventes podem ser recuperados e reciclados à unidade de reação. Em reações reversíveis, pode ser útil reciclar correntes de produtos com o objetivo de obter um deslocamento favorável do equilíbrio da reação. Materiais inertes com a função de auxiliar processos de transferência de calor ou diluição também podem ser reciclados.

Em teoria, o reciclo de materiais elimina a geração de emissões. No entanto, a presença de impurezas e inertes nas correntes de reciclo tornam necessário implementar purgas nas correntes de processo. Nesses casos, as emissões não são eliminadas, porém podem ser minimizadas.

O projeto do sistema de separação inicia com os processos de separação de fases. Unidades de separação de misturas heterogêneas vapor-líquido, sólido-líquido e líquido-líquido, produzidas na unidade de reação, são inseridas no sistema de separação. Em seguida, os processos de separação de correntes de vapor e gases, processos de recuperação de sólidos e processos de separação de líquidos são implementados. As correntes que deixam as unidades de separação formam as correntes de reciclo. Entre as unidades de separação pode existir uma integração complexa, dependendo da fase da corrente e das impurezas presentes. A Figura 3.1 mostra uma superestrutura que representa a integração entre unidades de separação, unidade de reação e correntes de reciclo (Dimian, 2003).

Tabela 3.3 – Projeto conceitual de processos para minimização de resíduos.

Etapa	Descrição	Aspectos relacionados
Etapa 1	Informações da alimentação	<ul style="list-style-type: none"> • Especificações dos materiais (matérias-primas, solventes, catalisadores, etc.); • Especificações da tecnologia do processo;
Etapa 2	Estrutura alimentação-descarga	<ul style="list-style-type: none"> • Química do processo e alternativas de síntese; • Sistemas de reação; • Presença de impurezas que devem ser removidas do processo (emissões);
Etapa 3	Estrutura de reciclo	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclo de reagentes não-convertidos; • Reciclo de diluentes e condutores de calor; • Reciclo de solventes; • Reciclo de produtos e reagentes para aproximar reações das condições de equilíbrio;
Etapa 4	Sistema de separação	<ul style="list-style-type: none"> • Separação de fases; • Recuperação de vapores e separação de gases; • Sistema de recuperação de líquidos; • Sistema de recuperação e separação de sólidos.

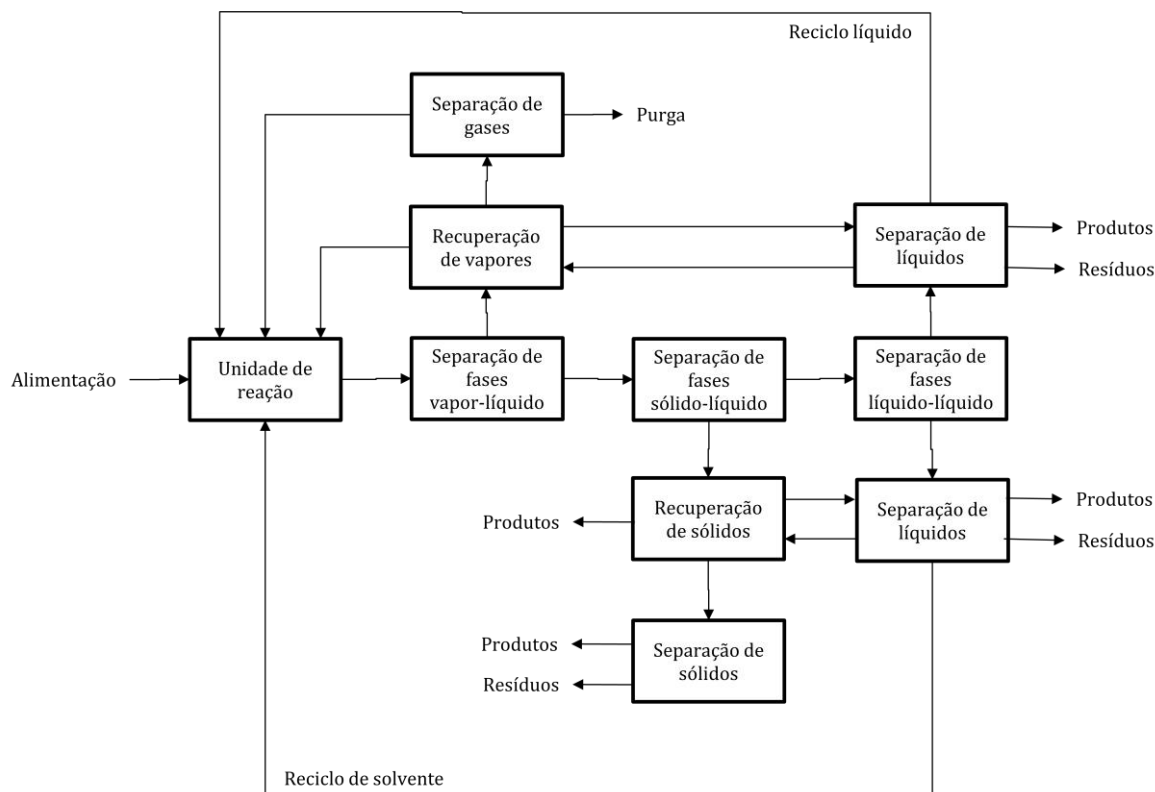


Figura 3.1 – Superestrutura de processo que integra unidade de reação, unidades de separação e correntes de reciclo (Dimian, 2003).

Como mostra a Figura 3.1, as correntes que deixam as unidades de separação compreendem, além das correntes de reciclo, correntes dos produtos e de resíduos. Para atender a restrições ambientais, antes de serem descartadas nos compartimentos ambientais, as emissões geradas são enviadas a sistemas de tratamento. Assim, a seleção e o projeto do sistema de separação podem ser combinados ao projeto dos sistemas de tratamento de resíduos, minimizando o custo total do processo. Os métodos para seleção e projeto das operações unitárias que integram as unidades de separação podem ser encontrados na literatura (Douglas, 1988; Dimian, 2003; Seader, 2003; Smith, 2005). Ulrich e Vasudevan (2007) propuseram correlações de custo e métodos para seleção de técnicas de tratamento de resíduos industriais em função das características das emissões industriais. Os métodos propostos por Ulrich e Vasudevan (2007) permitem estimar o custo de sistemas de tratamento de resíduos e incorporar esta informação no projeto preliminar do processo.

3.1.5 Integração de processos

A integração de processos é uma técnica que aplica uma abordagem holística à síntese de processos. As diversas operações que compõem os processos químicos recebem correntes de entrada e produzem novas correntes de saída. As novas correntes geradas em cada operação podem ser vistas como fontes, isto é, correntes de alimentação para reuso em outras

operações. A integração de processos interliga essas operações, promovendo o reciclo e reuso de materiais e energia.

A integração de matéria e energia torna os processos mais eficientes, isto é, reduz o consumo energético, de matérias-primas e de materiais auxiliares de processo. Consequentemente, a integração de processos minimiza a produção de resíduos e emissões industriais. As técnicas de integração de processos têm sido utilizadas como ferramentas para desenvolvimento de projetos de prevenção da poluição (El-Halwagi, 1997) e de tecnologias limpas na indústria de processos químicos (Dunn e Bush, 2001).

A integração de processos pode ser dividida em duas abordagens clássicas, integração energética e integração mássica. A integração energética consiste no aproveitamento de correntes quentes do processo para aquecer correntes frias. A máxima integração energética entre as correntes de processo resulta no emprego mínimo de utilidades quentes e frias. A principal redução sobre as emissões industriais que se obtém com essa técnica resulta da redução no consumo de utilidades quentes. Com o menor consumo de combustíveis, são reduzidas as emissões associadas como CO₂, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e material particulado (carbono e metais).

A integração mássica consiste na recuperação, reciclo e reuso, com ou sem regeneração, de correntes materiais produzidas no processo. Essas correntes são integradas em outras operações. Por exemplo, correntes do processo podem substituir solventes em operações de extração. Neste caso, a integração pode eliminar ou reduzir a necessidade de uso de solventes, reduzindo impactos associados a emissões de voláteis e tratamento de efluentes líquidos. Outro exemplo consiste na regeneração e reuso de água no processo. Esta técnica reduz o consumo de água limpa no processo e diminui a geração de efluentes líquidos.

A seguir, será apresentada uma descrição sucinta de como essas duas técnicas são úteis para a prevenção da poluição no desenvolvimento de processos químicos.

Integração energética

O método *pinch* foi introduzido inicialmente para integração de correntes quentes e frias no processo (Linnhoff e Hindmarsh, 1983). Posteriormente, diversos autores apresentaram textos reproduzindo a aplicação deste método na síntese de processos (Douglas, 1988; Dimian, 2003; Seader, 2003; Smith, 2005). O método *pinch* é um método gráfico de fácil aplicação, que permite a síntese de redes de trocadores de calor por meio do cálculo manual. O desenvolvimento de métodos para a síntese de redes de trocadores de calor tem recebido muitas contribuições, incorporando técnicas de programação matemática para obtenção de redes otimizadas de troca térmica (Morar e Agachi, 2010).

O método *pinch* compreende a identificação de todas as correntes quentes e frias do processo, o cálculo da carga térmica composta para as correntes quentes e para as correntes frias e a representação gráfica das curvas compostas que relacionam as temperaturas (ou

intervalos de temperatura das correntes) à respectiva variação de entalpia. A Figura 3.2 ilustra essa representação gráfica.

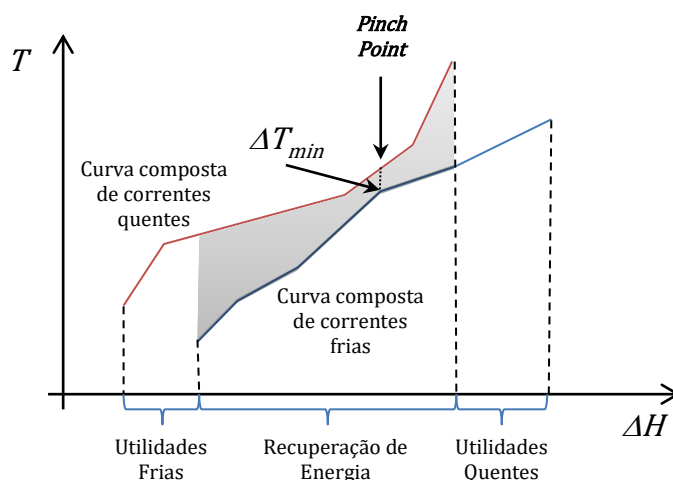


Figura 3.2 – Representação gráfica das curvas compostas utilizadas no método *pinch* para integração energética.

Na Figura 3.2, as curvas compostas quente e fria encontram-se afastadas por uma diferença mínima de temperaturas, indicada por ΔT_{\min} . Esta é a menor diferença possível entre as temperaturas das correntes quente e fria em um trocador de calor, sendo este parâmetro um parâmetro de otimização. Quanto maior o seu valor, menor é a área de transferência de calor necessária para realizar o serviço de troca térmica. Na medida em que o valor deste parâmetro diminui, a área de troca térmica necessária aumenta, porém diminui a quantidade necessária de utilidades quente e fria. O custo total anualizado pode ser empregado como função objetivo para determinação do valor ótimo de ΔT_{\min} .

A sobreposição entre as curvas compostas quente e fria determina a região sombreada na Figura 3.2. A quantidade de energia correspondente determina a recuperação máxima possível de energia, ou integração energética máxima, para um determinado valor selecionado de ΔT_{\min} . As regiões sem sobreposição determinam as quantidades energéticas mínimas correspondentes às utilidades quente e fria para aquecer as correntes frias e resfriar as correntes quentes, respectivamente.

O ponto no gráfico onde a diferença de temperaturas entre as correntes quentes e frias corresponde ao ΔT_{\min} é chamado de *pinch point*, ou ponto de estrangulamento. O método *pinch* cria duas regiões no gráfico da Figura 3.2, uma região acima do *pinch* e uma região abaixo do *pinch*. O método determina que, para obter a máxima recuperação energética, as correntes quentes localizadas acima do *pinch* só podem ser integradas por trocadores de calor com as correntes frias também localizadas acima do *pinch*. Do mesmo modo, as correntes quentes localizadas abaixo do *pinch* só podem ser integradas com as correntes frias localizadas abaixo do *pinch*.

O método *pinch* é muito útil para obter uma rápida determinação da necessidade mínima de utilidades na rede energeticamente integrada. A integração energética baseada no

menor consumo possível de utilidades também é a de melhor desempenho ambiental. Este resultado deve-se principalmente à máxima redução das emissões geradas por processos de combustão de combustíveis utilizados na produção das utilidades quentes.

O projeto da rede de trocadores de calor que integra energeticamente as correntes quentes e frias do processo não é uma tarefa trivial. O procedimento heurístico do método *pinch* proposto por Linnhoff e Hindmarsh (1983) auxilia a definição de conexões em série e em paralelo entre as correntes, mas não garante a determinação da rede ótima de troca térmica.

O modelo de transbordo foi proposto para obter uma rede otimizada de trocadores de calor (Papoulias e Grossmann, 1983). Este modelo introduz a programação matemática (LP e MILP) para determinação de redes de troca térmica com consumo mínimo de utilidades e com o menor número possível de conexões (trocadores de calor) entre as correntes quentes e frias. A partir dos resultados obtidos com o modelo de transbordo, as estruturas em série, em paralelo, e suas respectivas divisões e misturas de correntes são estabelecidas em uma superestrutura proposta por Floudas *et al.*(1986). A solução da rede ótima de trocadores de calor é obtida minimizando o custo total anualizado via programação matemática do tipo NLP.

Integração mássica

Integração mássica compreende a síntese de redes de troca de massa. Reciclo, divisão, mistura e reuso de correntes são elementos que integram o procedimento de síntese. Também fazem parte desse procedimento a determinação da necessidade e das quantidades de agentes de separação de massa (ASM) e a seleção das unidades de separação ou trocadores de massa. O objetivo da integração mássica no processo consiste no máximo aproveitamento das correntes internas do processo, minimizando o custo total anualizado composto pelo custo de instalação dos equipamentos de separação e pelo custo operacional com a alimentação de agentes externos de separação.

Métodos gráfico e algébrico, derivados do método *pinch*, foram propostos por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989). O método gráfico produz uma figura similar à apresentada na Figura 3.2, porém os eixos de temperatura e entalpia são substituídos por taxa de massa transferida e composições, respectivamente. O gráfico é compreendido por uma curva composta de correntes ricas e uma curva composta de correntes pobres no componente a ser transferido. Como resultado, também se obtém um ponto de *pinch* que divide as curvas acima e abaixo deste ponto. Para composições acima do ponto de *pinch*, somente correntes internas de processos devem ser empregadas como ASM. Abaixo do ponto de *pinch*, podem ser empregadas correntes internas e externas de processo como ASM. O método permite determinar a quantidade mínima de ASM externo e assiste a síntese da rede de separadores de massa.

A utilização do método gráfico para sistemas multicomponentes é trabalhosa, sendo mais apropriada uma abordagem baseada na programação matemática. Neste caso, a rede de integração mássica é representada matematicamente por um conjunto de equações, derivado de uma superestrutura do processo integrado, a qual considera todas as possíveis misturas e divisões de correntes, assim como os sistemas de separação. Essa superestrutura é representada esquematicamente na Figura 3.3 (El-Halwagi, 1997; 2006).

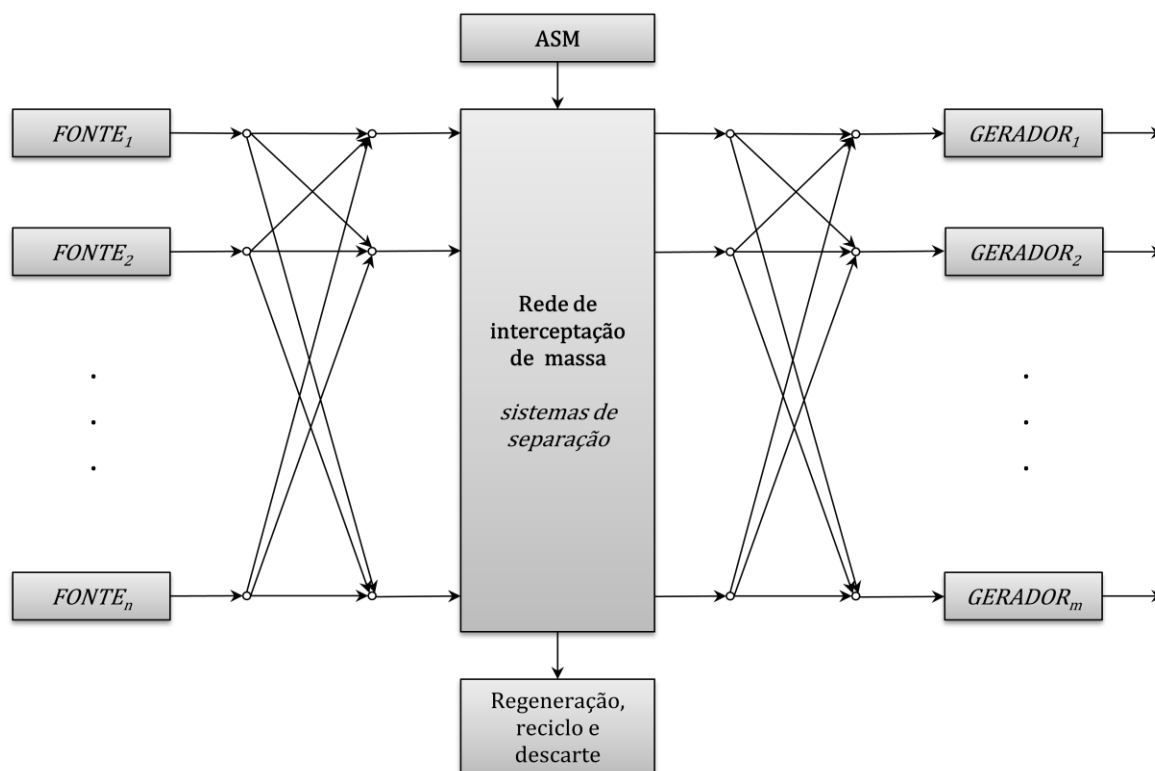


Figura 3.3 – Representação da superestrutura da rede de integração mássica.

A superestrutura representada na Figura 3.3 compreende um conjunto de blocos interconectados. Os blocos geradores correspondem às operações unitárias que recebem as correntes e produzem novas correntes para reciclo e reuso. Os blocos geradores representam as operações do processo produtivo e do sistema de tratamento de resíduos industriais. As fontes compreendem as correntes disponíveis para integração produzidas nos geradores e as correntes de alimentação das espécies envolvidas na integração do processo. Essas correntes podem ser divididas, misturadas e enviadas à rede de interceptação de massa composta por sistemas de separação. As correntes de integração também podem desviar a rede de interceptação de massa para reuso direto nos geradores. A rede de interceptação de massa recebe os agentes de separação de massa, produzindo novas correntes para regeneração, reciclo e descarte das impurezas separadas. As correntes que deixam a rede de interceptação de massa também podem ser divididas, misturadas e enviadas às unidades geradoras, completando a rede de integração.

A definição da rede de integração de massa se dá através da solução de um problema de otimização da estrutura. Quando as correntes de reuso são maximizadas e as correntes de descarte, consumo de ASM e correntes enviadas a sistemas de tratamento de resíduos são minimizadas, os impactos ambientais também são reduzidos, prevenindo-se a poluição industrial.

A programação matemática empregada para solução do problema de integração mássica pode ser do tipo LP, MILP, NLP ou MINLP, dependendo das características das restrições da rede e dos modelos empregados nas restrições e na função objetivo. A função objetivo é normalmente definida como o custo total anualizado que compreende o custo operacional referente ao consumo de ASM e o custo de capital anualizado dos separadores de massa (El-Halwagi, 1997; 2006). Essa função objetivo geralmente é não linear.

O problema de otimização não linear determinado pela superestrutura representada na Figura 3.3 não é um problema convexo e pode gerar soluções sub-ótimas. Devido à dificuldade de obtenção do ótimo global, Chen *et al.* (2007) apresentaram um procedimento de otimização que não emprega a superestrutura representada na Figura 3.3, mas é definido a partir do procedimento algébrico de intervalos de concentrações derivados do método *pinch*.

3.1.6 Intensificação de processos

A intensificação de processos compreende um conjunto abrangente de técnicas que exploram formas de produção de alta eficiência. O desenvolvimento de sistemas reacionais compactos, com elevadas taxas de transferência de calor e de massa, e operações que combinam duas ou mais operações unitárias em um único equipamento são exemplos de processos intensificados. Como resultado, obtém-se plantas compactas, flexíveis, de elevada eficiência energética, de fácil *scale-up* e com a segurança de processos melhorada em razão do inventário reduzido (Jachuck, 2002).

A implementação de processos intensificados divide-se em duas grandes áreas: equipamentos e métodos (Stankiewicz e Moulijn, 2004). A área de equipamentos inclui reatores compactos e equipamentos para operações não reativas de alta eficiência. A área de métodos inclui reatores multifuncionais, separações híbridas e fontes alternativas de energia.

Alguns exemplos de reatores de alta eficiência são os reatores de misturadores estáticos, microreatores e reatores de disco giratório. Reatores de misturadores estáticos são reatores tubulares preenchidos com um recheio estruturado para intensificar a mistura. Esse recheio também pode suportar um sistema catalítico. São dispositivos compactos que proporcionam altas taxas de transferência de calor e de massa. Em microreatores, a reação ocorre em microcanais de equipamento disposto em placas. Essa configuração permite uma rápida remoção de calor de reações exotérmicas e alto nível de controle. Reatores de disco giratório empregam a força centrífuga para produzir um filme de pequena espessura sobre a superfície do disco, produzindo elevadas taxas de transferência de calor e de massa.

Os resultados obtidos com essas novas tecnologias de reatores são a alta produtividade, tornando-os mais compactos, e a elevada seletividade. O controle mais eficiente sobre as condições da reação permite inibir a formação de produtos indesejáveis e resíduos. As dimensões reduzidas do sistema possibilitam respostas rápidas a trocas e facilitam a transição entre as escalas piloto e de produção (Jachuck, 2002).

Reatores multifuncionais integram a unidade de reação a outras unidades como, por exemplo, a unidade de separação. Exemplos típicos são a destilação e a extração reativas que combinam processos de separação e reação. Com essa configuração, reações reversíveis são favorecidas com a separação de produtos e o deslocamento do equilíbrio. A combinação das unidades de reação e separação também promove a integração mássica no próprio equipamento. Reatores com membranas também têm sido desenvolvidos com a função de separar produtos, reagentes e garantir a recuperação de catalisadores. Células de combustível são reatores multifuncionais que integram a reação química à geração de potência elétrica.

Separações híbridas combinam sistemas convencionais de separação, como a destilação e a absorção, com membranas. Estes sistemas têm a característica de promover a separação entre fases com baixo consumo energético, pois a separação é auxiliada pela permeação de componentes desejados através de uma membrana densa. Sistemas híbridos de separação incluem a destilação com membranas, absorção com membranas, sistema integrado destilação-pervaporação, membranas adsorptivas, extração com membranas e cristalização com membranas (Drioli *et al.*, 2011).

A intensificação de processos também é implementada com o emprego de fontes não convencionais de energia como ondas de ultrassom, energia solar, micro-ondas, campos elétricos e plasma. Outros métodos de intensificação de processos incluem o emprego de fluidos supercríticos como meio reacional, métodos de operação não-estacionária e a própria síntese de processos que inclui os processos integrados (Stankiewicz e Moulijn, 2004). O projeto de colunas de paredes divididas é um exemplo de síntese de processos de separação intensificados que integra sistemas complexos de colunas em uma coluna única (Dejanović *et al.*, 2010).

Processos intensificados são uma tendência sustentável para a indústria química. Os resultados obtidos com a aplicação desta técnica têm reflexos na prevenção da poluição. A redução de resíduos industriais é obtida com processos mais eficientes e com o menor consumo energético. Uma importante característica dos processos intensificados é a minimização das dimensões e conexões da planta industrial que tem um impacto na redução de emissões fugitivas e de inventários de materiais perigosos.

3.1.7 Boas práticas de engenharia

A introdução de modificações em instalações e procedimentos operacionais produz a compreensão dos efeitos desta prática sobre a prevenção da poluição. O conhecimento desses resultados no meio industrial leva a um conjunto de práticas conhecido como boas práticas de engenharia aplicadas à prevenção da poluição. A implementação de práticas que já tiveram os resultados e eficiência avaliados, apesar de não garantir o desempenho ótimo, oferece a

vantagem de obter resultados com custos de projeto mais baixos e com menor risco de insucesso.

A Tabela 3.4 apresenta um resumo que relaciona fontes de poluição industrial, suas causas e alguns exemplos de boas práticas de engenharia para prevenção da poluição (Liu, 1999).

Tabela 3.4 – Exemplos de boas práticas de engenharia para prevenção da poluição.

Fonte de poluição	Causas	Exemplos de boas práticas de engenharia
Matérias-primas	<ul style="list-style-type: none"> - Presença de impurezas; - Produtos <i>off-spec</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> - Purificação ou incremento da qualidade de matérias-primas; - Reuso de materiais <i>off-spec</i>; - Revisão de processo para eliminar o uso de materiais.
Reatores	Geração de resíduos devido a problemas de distribuição e mistura.	<ul style="list-style-type: none"> - Introdução de chicanas, incremento da agitação e recirculação em reatores de mistura; - Instalação de misturadores estáticos.
Colunas de separação	<ul style="list-style-type: none"> - Geração de produtos <i>off-spec</i> por contaminação; - Perda de voláteis devido à condensação insuficiente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Otimização da razão de refluxo; - Instalação pré-disposta para alimentação múltipla, permitindo selecionar o prato ótimo de alimentação; - Otimização do sistema de dosagem de estabilizadores e inibidores de reações paralelas.
Trocadores de calor	Degradação de componentes sensíveis ao calor.	<ul style="list-style-type: none"> - Emprego de vapor de baixa pressão; - Aquecimento de componentes sensíveis ao calor em estágios de temperatura crescente.

Tabela 3.4 – Exemplos de boas práticas de engenharia para prevenção da poluição (continuação).

Fonte de poluição	Causas	Exemplos de boas práticas de engenharia
Transporte de fluidos	Dificuldade para recuperação de correntes de processo.	<ul style="list-style-type: none"> - Evitar a mistura entre corrente de resíduos, permitindo o reuso sem a necessidade de introduzir sistemas de separação; - Recuperação, armazenamento e reuso de correntes de alívio e purgas.
Processamento de sólidos	<ul style="list-style-type: none"> - Emissões de material particulado; - Descarte de resíduos sólidos industriais. 	<ul style="list-style-type: none"> - Acoplamento entre centrífuga e secador, minimizando perdas por transporte; - Substituição de filtros de cartucho por filtros de mangas que possibilitam a recuperação e reuso do material abatido e do meio filtrante.
Emissões difusas (fugitivas)	Perda de materiais em conexões e vedações.	<ul style="list-style-type: none"> - Evitar o envio de materiais aquecidos à área de estocagem; - Utilização de bombas sem selo mecânico; - Redimensionamento do programa de manutenção preventiva.
Limpeza de equipamentos	<ul style="list-style-type: none"> - Descarte de resíduos de limpeza; - Volatilização de solventes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Intensificar a limpeza mecânica e manual; - Drenagem de equipamentos entre campanhas; - Reuso de soluções de limpeza; - Pré-lavagem utilizando água aquecida e detergente.

3.2 Consideração ambiental no projeto de processos químicos

Desde a década de 60, tem se verificado um grande avanço no desenvolvimento de técnicas para auxiliar a síntese de processos químicos. Esse avanço foi promovido pela necessidade de superar obstáculos impostos por novos cenários econômicos e agregar novos objetivos.

Inicialmente, os métodos de síntese de processos químicos tinham como único objetivo maximizar o desempenho econômico. Variáveis ambientais eram timidamente incorporadas no projeto sob a forma de um fator de custo aplicado sobre o capital de investimento fixo. Esse fator, entre 8 e 35% do capital de investimento fixo, incorporava, dentre outros serviços e facilidades, os custos com investimento em instalações para tratamento e disposição de resíduos industriais (Douglas, 1988).

Fatores externos como a intensificação da regulação ambiental e a imagem da indústria química frente à sociedade introduziram novas demandas ao desenvolvimento de processos químicos. Segundo dados de 1996, o quadro observado nas despesas da indústria química norte-americana revelava que os custos de capital e operação de medidas de controle e remediação ambiental somavam cerca de US\$ 14 bilhões/ano, cifra comparável aos gastos com pesquisa e desenvolvimento (Cano-Ruiz e Mcrae, 1998). Esses custos elevados são uma consequência do projeto convencional que introduz técnicas de controle ambiental após a síntese da estrutura do processo. Quando a variável ambiental não é considerada no projeto preliminar, atribui-se um resultado sub-ótimo ao processo químico (Kheawhom e Hirao, 2002).

Quatro abordagens foram identificadas por Cano-Ruiz e Mcrae (1998) para gerar projetos de processos químicos ambientalmente conscientes: inclusão de sistemas de tratamento de resíduos na estrutura do processo; integração de processos; avaliação do ciclo de vida e avaliação de impactos ambientais.

A inclusão de sistemas de tratamento de resíduos na estrutura do processo considera as instalações para tratamento e disposição final de resíduos industriais no projeto preliminar. O projeto do processo químico tem o objetivo de maximizar o desempenho econômico, porém os processos de controle de poluição são detalhados junto aos equipamentos principais, condicionando o projeto ao atendimento de restrições ambientais. Ulrich e Vasudevan (2007) apresentaram uma metodologia para seleção dos sistemas de tratamento de emissões industriais no projeto preliminar de processos. Linninger e Chakraborty (1999) formularam um problema de otimização que integra fluxogramas de tratamento de resíduos ao processo químico. No modelo, são incluídas restrições ambientais definidas a partir dos padrões estabelecidos por instrumentos regulatórios para as emissões industriais. A síntese do processo e das técnicas de controle de poluição é obtida por meio de programação matemática.

A integração de processos foi descrita na seção 3.1.5 como uma técnica de prevenção da poluição. A formulação do problema de síntese do processo químico compreende redes de

integração de massa e de energia descritas por restrições estabelecidas à modelagem do processo, com a finalidade de promover reuso e reciclo de correntes de materiais e de energia e, conseqüentemente, minimizar o consumo de recursos naturais. Projetos de integração de processos empregam procedimentos gráficos e programação matemática para obter processos com máxima integração e maior desempenho econômico (El-Halwagi, 1997; 2006). Nápoles-Rivera *et al.* (2010) apresentaram uma representação matemática para minimização do custo total anualizado do processo integrado, inserindo, além das restrições de processo, restrições ambientais denominadas restrições de propriedades como toxicidade, pH, demanda química de oxigênio, entre outras.

Na avaliação de ciclo de vida (ACV), a observação dos impactos ambientais gerados no processo produtivo pode ser ampliada, integrando todos os estágios da cadeia produtiva do produto, desde a extração das matérias-primas até a disposição final. Essa é uma das abordagens da ACV, conhecida como avaliação *do berço ao túmulo*, a qual emprega métricas para caracterizar os impactos ambientais gerados ao longo da cadeia produtiva, tal como descrito no capítulo 2. Essa abordagem inclui as variáveis ambientais nos objetivos do projeto. A síntese de processos químicos consiste na solução de um problema de otimização multi-objetivo, no qual tanto o custo total anualizado como os impactos ambientais são minimizados. Como a ACV considera toda a cadeia produtiva, a maior redução dos impactos ambientais pode se concentrar em um estágio externo ao processo principal. Os problemas de otimização são formulados de modo a obter a solução por meio de programação matemática do tipo LP ou MILP (Azapagic e Clift, 1999a; b; Azapagic *et al.*, 2006).

Na avaliação de impactos ambientais, a forma de considerar a variável ambiental no projeto de processos químicos é similar à forma empregada na ACV. As variáveis ambientais não são introduzidas no projeto sob a forma de restrições, mas como objetivos. Os impactos ambientais são caracterizados por métricas tal como as descritas no capítulo 2 e os problemas de otimização formulados na síntese de processos são do tipo multi-objetivo. A avaliação de impactos ambientais no processo químico não tem o compromisso de considerar a totalidade da cadeia produtiva como na ACV, compreendendo somente o processo produtivo principal. García e Caballero (2012) apresentaram uma descrição didática de como introduzir os impactos ambientais nos objetivos do projeto de processos químicos. Li *et al.* (2006) aplicaram essa abordagem na síntese do processo de produção de DMC, empregando um algoritmo genético (NSGA-II) para solução do problema de otimização.

A descrição das várias abordagens possíveis para incorporação das variáveis ambientais no projeto de processos químicos mostra que, além de garantir a viabilidade econômica, o projeto também deve atender a objetivos ambientais. Assim, a síntese de processos consiste na solução de um problema multi-objetivo que pode ser representado por um problema de otimização. Genericamente, problemas de otimização multi-objetivo podem ser escritos de acordo com:

$$\min_{x,y} Z(x, y) = Z[z_1(x, y), z_2(x, y), \dots, z_n(x, y)]$$

$$\text{sujeito a: } h(x, y) = 0$$

$$g(x, y) \leq 0 \tag{3.16}$$

onde x e y são os vetores correspondentes às variáveis contínuas de decisão e às variáveis binárias de decisão, respectivamente. Z é o vetor que compreende as diversas funções objetivo $z_k(x,y)$ do problema, as quais devem ser minimizadas de acordo com (3.16). O vetor $h(x,y)$ compreende as restrições de igualdade do problema de otimização, ou seja, as equações do modelo do processo e o vetor $g(x,y)$ compreende as restrições de desigualdade do processo, tais como os limites máximos e mínimos que as variáveis, ou funções definidas a partir destas, podem assumir.

O problema (3.16) pode ser reescrito para o caso típico de síntese de processos químicos associada a compromissos ambientais. Neste caso, as funções-objetivo podem ser especificadas por $C_T(x,y)$ e $E(x,y)$, representando, respectivamente, o custo total do projeto e o indicador de impacto ambiental. Assim, o problema (3.16) é dado por:

$$\min_{x,y} Z(x, y) = Z[C_T(x, y), E(x, y)]$$

$$\text{sujeito a: } h(x, y) = 0$$

$$g(x, y) \leq 0 \tag{3.17}$$

No problema (3.17), também é usual definir a função econômica por meio do potencial econômico que compreende a diferença entre receitas e custos totais do processo. Neste caso, a função econômica deve ser maximizada pelo algoritmo de otimização. A função ambiental também pode ser dada por um vetor ambiental que compreende um conjunto de índices de impacto. Essa formulação é tipicamente utilizada na ACV que emprega diferentes índices para cada categoria de impacto ambiental, conforme apresentado no capítulo 2.

A formulação do problema de síntese de processos com múltiplos objetivos envolve métodos de decisão multi-critério. Um desses métodos consiste em agregar múltiplos objetivos em uma única função (Bauer, 2003). O método transforma um problema multi-objetivo em um problema de objetivo único. A agregação dos diversos objetivos pode ser implementada através de uma função linear como na expressão:

$$Z(x, y) = \sum_{k=1}^n \beta_k z_k(x, y) \quad (3.18)$$

onde β_k é um peso que atribui a importância relativa ao objetivo dado por $z_k(x, y)$. De acordo com essa abordagem, é necessário que se conheça a importância relativa dos diversos objetivos considerados no problema. Por exemplo, em uma função que integra objetivos econômicos e ambientais, deve-se pré-definir pesos específicos que determinarão o quanto os objetivos ambientais são importantes em relação aos objetivos econômicos. A solução desse sub-problema envolve um certo grau de subjetividade.

Jia *et al.* (2004) apresentaram a aplicação do processo de hierarquia analítica (AHP). Essa metodologia assiste a decisão multi-critério na síntese de processos relacionados a múltiplos objetivos. Essa análise foi aplicada à síntese de um processo de produção de etileno, considerando etileno e celulose como fontes alternativas de matérias-primas. Neste problema, os objetivos foram categorizados em geração de emissões, economia de recursos e consumo energético.

A AHP auxilia a determinação de pesos relativos, reduzindo o nível de subjetividade envolvido nessa tarefa. Os diferentes objetivos podem ser distribuídos em uma matriz como mostrado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Matriz para aplicação da análise hierárquica de processos.

	z_1	z_2		z_n	β
z_1	β_{11}	β_{12}	...	β_{1n}	β_1
z_2	β_{21}	β_{22}	...	β_{2n}	β_2
...
z_n	β_{n1}	β_{n2}	...	β_{nn}	β_n

Na Tabela 3.5, os pesos β_{ij} correspondem a pesos compreendidos em uma escala de números inteiros entre 1 e 9. O peso 1 é atribuído ao par de objetivos com a mesma importância relativa e o peso 9 é atribuído ao par de objetivos quando o objetivo da linha i apresentar uma importância significativamente alta em relação ao objetivo da coluna j . Para concluir o preenchimento da matriz apresentada na Tabela 3.5 e determinar os pesos β_k , as seguintes relações devem ser atendidas:

$$\beta_{ij} = \frac{1}{\beta_{ji}} \quad (3.19)$$

$$\beta_k = \frac{\sum_{j=1}^n \beta_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij}} \quad (3.20)$$

Dantus e High (1999) apresentaram uma aplicação da otimização de um processo de produção de cloreto de metila, considerando objetivos econômicos e ambientais. Os múltiplos objetivos foram agregados em uma única função, como na expressão:

$$Z(x, y) = \sum_{k=1}^n \beta_k \left[\frac{z_{k,max}(x, y) - z_k(x, y)}{z_{k,max}(x, y) - z_{k,min}(x, y)} \right]^{\gamma_k} \quad (3.21)$$

onde $z_{k,max}$ e $z_{k,min}$ são os respectivos valores máximos e mínimos para a função z_k , obtidos por otimização mono-objetivo. Os pesos β_k e γ_k devem ser pré-selecionados.

Os métodos que transformam o problema de otimização multi-objetivo em um problema mono-objetivo carregam uma dificuldade que consiste em estabelecer, previamente à solução, uma importância relativa entre os objetivos. Esse procedimento incrementa a subjetividade ligada à solução do problema. Ao invés de finalizar o problema de otimização multi-objetivo com uma solução única, as soluções de Pareto fornecem soluções múltiplas, intermediárias aos valores ótimos de cada objetivo individual. A Figura 3.4 representa graficamente o conjunto de soluções não-inferiores de Pareto, obtido para duas funções objetivo, z_1 e z_2 .

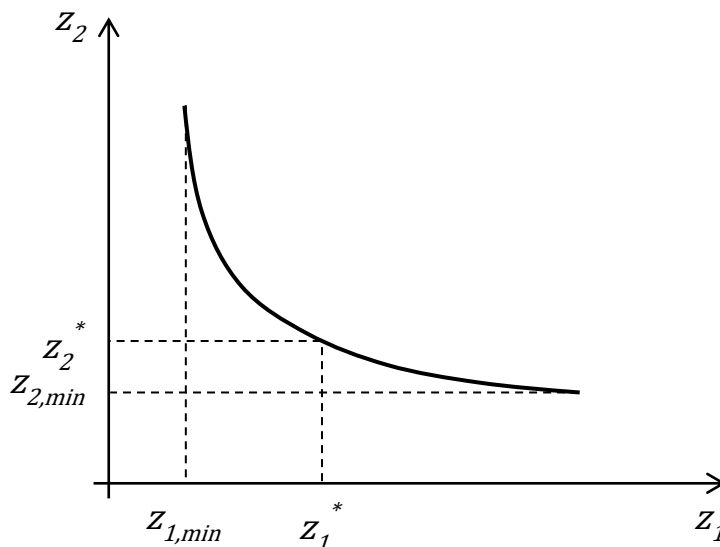


Figura 3.4 – Conjunto de soluções não-inferiores de Pareto.

A Figura 3.4 mostra que os pontos extremos da curva de soluções de Pareto compreendem os valores mínimos obtidos para z_1 e z_2 . Dentro do conjunto de soluções viáveis obtidas, quando, por exemplo, z_1 é um mínimo isolado, z_2 tem seu valor máximo e vice-versa. Com o conjunto de soluções de Pareto, pode-se escolher a solução que apresenta o melhor compromisso entre z_1 e z_2 , como, por exemplo, z_1^* e z_2^* .

O conjunto de soluções de Pareto é obtido aplicando o método ε -restrito (Bauer, 2003). Primeiramente, as soluções individuais z_1 e z_2 são obtidas resolvendo dois problemas mono-objetivo. São determinados os pares $(z_{1,min}, z_{2,max})$ e $(z_{1,max}, z_{2,min})$ da curva de Pareto. Em seguida, um dos objetivos é convertido em restrição, de acordo com as expressões:

$$z_1(x, y) \leq \epsilon \quad (3.22)$$

$$z_{1,min} \leq \epsilon \leq z_{1,max} \quad (3.23)$$

Assim, resolve-se o problema de otimização tendo z_2 como função objetivo. São obtidas tantas soluções quantos forem os valores escolhidos para ϵ , dentro do intervalo estabelecido por (3.23). O conjunto de soluções resultante é utilizado para construir a curva de Pareto.

A visualização gráfica das soluções de Pareto em duas dimensões é possível quando a função objetivo é composta por dois objetivos. Este é o caso do emprego de métricas que permitam escrever a função ambiental por meio de um único indicador ambiental. O indicador ambiental determinado pelo algoritmo WAR, descrito no capítulo 2, tem sido utilizado com esse propósito (Li *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009).

Quando diferentes categorias de impacto ambiental não são agregadas em um único indicador, o problema de otimização compreendendo objetivos econômicos e ambientais produz soluções de Pareto que não podem ser analisadas em um gráfico de duas dimensões. Ouattara *et al.* (2012) aplicaram o método ε -restrito na otimização do processo de hidrodealkilação de tolueno (processo HDA), considerando variáveis econômicas e ambientais. Os objetivos ambientais foram descritos em um conjunto de indicadores derivados de diferentes categorias de impacto ambiental. Os autores mostraram que é possível correlacionar grupos de indicadores ambientais, permitindo representar as soluções de Pareto em gráficos de três dimensões. Azapagic e Clift (1999a) utilizaram a otimização multi-objetivo na ACV de processos produtivos derivados do boro. Os objetivos ambientais foram representados por categorias distintas de impacto ambiental. Foi sugerido o emprego de procedimento de decisão multi-critério para seleção da solução ótima. O procedimento de decisão multi-critério sugerido baseia-se na seleção de soluções cujos desvios em relação aos ótimos individuais forem equivalentes.

Nos métodos descritos acima, as variáveis ambientais integram a função-objetivo do problema de otimização. Alternativamente, estas variáveis ambientais podem ser inseridas nas

restrições do problema (García e Caballero, 2012). Neste caso, o problema (3.17) pode ser reescrito de acordo com:

$$\min_{x,y} C_T(x,y)$$

$$\text{sujeito a: } h(x,y) = 0$$

$$g(x,y) \leq 0$$

$$g_E(x,y) \leq 0 \tag{3.24}$$

onde $g_E(x,y)$ é uma função, ou vetor de funções, derivada de critérios ambientais previamente estabelecidos.

A função $g_E(x,y)$ pode reunir, por exemplo, o conjunto de valores máximos permitidos para as emissões industriais, estabelecido pela legislação ambiental, enquanto a função a ser minimizada é dada pelo custo total do processo (Linninger e Chakraborty, 1999; Nápoles-Rivera *et al.*, 2010). Alternativamente, a função $g_E(x,y)$ também pode estabelecer uma meta determinada a partir de indicadores de impacto ambiental.

O emprego de restrições ambientais em lugar de objetivos reduz sensivelmente a complexidade da solução do problema, principalmente quando é possível escrever o problema de otimização com apenas uma função-objetivo. Por outro lado, essa abordagem restringe o espaço de soluções para obtenção do valor ótimo quando comparada aos métodos de solução multi-objetivo. Entretanto, mesmo que o problema de otimização do tipo multi-objetivo seja capaz de descrever melhor o problema de síntese, estes admitem certo grau de subjetividade na identificação da solução, o que consiste em uma dificuldade prática a ser superada.

Capítulo 4

Aspectos relevantes do projeto ambientalmente consciente

O projeto ambientalmente consciente de processos químicos resulta da solução de um problema de síntese, na qual são utilizadas as técnicas de prevenção da poluição descritas no capítulo 3. O uso dessas técnicas no projeto possibilita a elaboração de fluxogramas de processos químicos com o compromisso de maximizar a economia de matérias-primas e recursos naturais, minimizar as emissões industriais ou reduzir a toxicidade desses rejeitos. As características desses fluxogramas, as condições operacionais e de projeto, são determinadas por meio de algoritmos de otimização, que permitem a obtenção do melhor compromisso entre os critérios econômicos e ambientais do projeto.

Como descrito no capítulo 3, o problema de otimização compreende dois elementos básicos: a função-objetivo e suas restrições. Na abordagem clássica de síntese de processos químicos, a função-objetivo é uma função de desempenho econômico e as restrições são determinadas a partir do modelo matemático do processo e de seus limites operacionais e físicos. A síntese de processos químicos ambientalmente conscientes modifica a abordagem clássica em dois aspectos:

- Introduce a função ambiental nos objetivos ou nas restrições do problema de otimização;
- O modelo matemático do processo que determina as restrições de igualdade do problema de otimização é orientado por técnicas de prevenção da poluição.

A seguir, características desses dois aspectos, relevantes para os trabalhos desta tese de doutorado, são analisadas e discutidas.

4.1 Métricas utilizadas na função ambiental

A função ambiental é definida por indicadores de impacto ambiental. Quando esta função for especificada como uma função-objetivo, a solução ótima deve minimizá-la, garantindo assim a redução dos impactos ambientais derivados do processo químico. Também podem ser estabelecidas metas para indicadores de impacto ambiental, isto é, valores máximos que não devem ser ultrapassados. Neste caso, a função ambiental integra o conjunto de restrições do problema de otimização. Seja qual for a estratégia adotada para incorporação da função ambiental no problema de síntese de processos químicos, como uma função objetivo ou como uma restrição, é necessário selecionar a métrica ambiental que irá fundamentar a composição do indicador de impacto ambiental, o que faz dessa seleção uma importante tarefa do projeto consciente.

Como abordado no capítulo 2, não há uma uniformidade nas métricas ambientais existentes. Diferentes fundamentos podem ser utilizados para medir o impacto ambiental de cargas poluentes, permitindo a proposição de indicadores ambientais com propriedades distintas. Portanto, a seleção de uma métrica para avaliação de desempenho ambiental de processos químicos depende de quais dessas propriedades serão relevantes nessa avaliação.

A seguir, é apresentada uma análise das propriedades dos grupos de métricas ambientais descritas no capítulo 2, de acordo com critérios considerados relevantes na avaliação de desempenho ambiental de processos químicos. Os critérios considerados na análise dessas propriedades são descritos como segue:

- Subjetividade (**P1**) – Algumas métricas incorporam parâmetros subjetivos em sua composição. Esses parâmetros podem ter pesos atribuídos na ponderação entre categorias de impacto, escala de valores e padrões estabelecidos para regulação ambiental. Considera-se relevante que a métrica ambiental compreenda a menor subjetividade possível, reduzindo a dimensão da incerteza na avaliação;
- Agregação (**P2**) – A capacidade de agregação das características ambientais em um único indicador é considerada relevante neste trabalho. A multiplicidade de índices torna a avaliação mais complexa e normalmente exige argumentação subjetiva na tomada de decisão a respeito de importância de cada critério;
- Abrangência (**P3**) – A abrangência está associada à capacidade do indicador em combinar o maior número possível de características ambientais. Alguns indicadores são limitados nesse aspecto, sendo específicos para uma determinada tipologia de problema ambiental;
- Convexidade (**P4**) – A convexidade de uma função é sempre uma característica desejável para a solução de problemas de otimização. A possibilidade de uma determinada métrica ser representada por um modelo linear torna a função

ambiental uma função convexa, contribuindo com uma solução sem problemas numéricos para o problema de otimização;

- Simplicidade (**P5**) – Modelos matemáticos de fácil compreensão e aplicação tornam seu emprego mais corriqueiro. Esta característica é relevante para disseminação dos métodos desenvolvidos nesta tese de doutorado em aplicações de engenharia;
- Base de dados (**P6**) – A disponibilidade de dados para obtenção dos fatores de caracterização ambiental é uma característica importante para a determinação de indicadores ambientais em processos químicos diversos. Uma base de dados restrita inviabiliza o amplo emprego de uma determinada métrica e a comparação entre alternativas de projeto.

As métricas submetidas à análise comparativa encontram-se descritas no capítulo 2. Para facilitar este trabalho, será apresentada uma classificação para agrupamento dessas métricas.

Na seção 2.1, foram apresentadas métricas ambientais baseadas na abordagem de volumes críticos. Foi descrito o modelo apresentado por Guinée *et al.* (1993) e Fathi-Afshar e Yang (1985). Esses modelos foram apresentados nas equações (2.1) e (2.3) e serão identificados por **VC1** e **VC2**, respectivamente.

Na seção 2.2, foram descritas as métricas desenvolvidas de acordo com a abordagem de categorias de impacto ambiental. O modelo multi-critério apresentado por Azapagic e Perdan (2000), e descrito conforme equações (2.6), (2.7) e (2.8), será identificado por **ACV**. Nesta seção, também foram descritas as métricas Eco-Indicador 95 e 99 que serão agrupados na categoria identificada por **ECO**.

Na seção 2.3, foi descrito em detalhes o método *waste reduction algorithm* desenvolvido pela USEPA para avaliação ambiental de processos industriais. A métrica ambiental descrita nesta seção é identificada por **WAR**.

A seção 2.4 descreve o índice de sustentabilidade de processos desenvolvido por Narodoslowsky e Krotscheck (2000) para avaliar a sustentabilidade de processos industriais. Essa métrica é identificada por **SPI**.

Na seção 2.5, a avaliação de impactos ambientais é descrita a partir de uma abordagem exérgica do uso dos recursos naturais. Aqui, as métricas serão divididas em dois tipos: **PEX**, para identificar o emprego da exergia física na avaliação de processos químicos (Morris, 1991), e **SCE** para identificar a exergia química padrão (Ayres *et al.*, 1998).

A seção 2.6 descreve outras métricas baseadas em argumentos diversos. Aqui, serão agrupadas as métricas definidas a partir do uso de escalas, identificadas por **ESC**, e a métrica

baseada na demanda de energia cumulativa proposta por Sugiyama *et al.* (2009), e identificada por **CED**.

A Tabela 4.1 mostra um quadro comparativo entre as propriedades de cada métrica ambiental. Nesta tabela, cada propriedade recebe um escore que varia de 1 a 5, de acordo com a relevância para a aplicação na avaliação de desempenho ambiental de processos químicos. O escore utilizado nessa análise é um padrão qualitativo de classificação atribuído a cada métrica ambiental a partir da análise das respectivas características descritas neste capítulo. Por exemplo, para o critério P1 que identifica a subjetividade, 1 significa muito subjetivo e 5, pouco subjetivo. Para os demais critérios P2-P6, 1 indica nível baixo e 5, nível alto. A última coluna da Tabela 4.1 apresenta o escore final, resultante do produto entre os escores de cada métrica ambiental.

A seguir, é explicada a atribuição dos escores de para cada métrica ambiental na Tabela 4.1:

- Subjetividade (**P1**) – Aqui, considerou-se que a métrica é tanto mais subjetiva quanto maior for sua dependência de fatores de ponderação. Métricas como ECO e ESC são baseadas no uso de fatores de ponderação para agregar diferentes categorias de impacto em um índice único, apresentando alto nível de subjetividade. A ACV não agrega as categorias de impacto em um único índice, dispensando o uso de fatores de ponderação, apresentando, portanto, baixa subjetividade. PEX, SCE e CED expressam o potencial de impacto ambiental em um único índice, porém esta agregação é decorrente de uma medida termodinâmica, independente de fatores de ponderação, o que contribui com um baixo nível de subjetividade. A agregação de diferentes categorias de impacto nas métricas WAR, SPI, VC1 e VC2 emprega algum recurso subjetivo, como a normalização no primeiro caso (WAR), ou limites de tolerância em compartimentos ambientais nos demais casos (SPI, VC1 e VC2);
- Agregação (**P2**) – O critério agregação resulta da propriedade de uma determinada métrica de agregar diversas características do impacto ambiental em um único indicador. A ACV, por definição, não apresenta um único indicador agregado. As métricas VC1 e VC2 oferecem a possibilidade de agregação na medida em que índices obtidos para diferentes espécies químicas podem ser expressos as mesmas unidades. As demais métricas ambientais baseiam-se em potenciais de impacto ambiental que agregam diferentes características ambientais em um único indicador;
- Abrangência (**P3**) – Métricas definidas a partir de um amplo conjunto de propriedades ambientais são de maior abrangência. ACV e ECO abrangem tanto diferentes categorias de impacto de poluentes como também impactos associados ao consumo de recursos naturais. Métricas como WAR, SPI e ESC restringem os tipos de impacto ambiental incorporados ao índice. As demais métricas observam um universo limitado de categorias de impacto, ou se

baseiam em conceitos associados ao impacto ambiental como é o caso das métricas PEX e SCE que se utilizam do significado físico da exergia;

- Convexidade (**P4**) – A convexidade da função ambiental será garantida se esta apresentar um comportamento contínuo e linear. Das métricas abordadas na Tabela 4.1, apenas a PEX e a ESC não atendem a este critério;
- Simplicidade (**P5**) – Métricas que se baseiam no produto entre uma taxa de emissão e seu fator de impacto são de mais fácil compreensão. VC1, ACV e WAR se enquadram neste grupo de métricas. VC2 incorpora um coeficiente de distribuição na fase vapor que torna o índice algo mais complexo. As métricas ECO, SPI, SCE, CED e ESC empregam fatores cuja compreensão depende dos respectivos significados desses fatores. A métrica PEX é formulada a partir de funções termodinâmicas de maior complexidade física e matemática;
- Base de dados (**P6**) – A base de dados termodinâmicos é amplamente disponível para um conjunto vasto de componentes químicos, o que torna elevado o nível de atendimento a este critério por parte das métricas PEX, SCE e CED. Por outro lado, a aplicação de escalas de valores, como na métrica ESC, restringe a base de dados a aplicações específicas. A base de dados para as métricas VC1, VC2, ACV, ECO e WAR é encontrada na literatura, como apresentado não capítulo 2, porém esta é disponibilizada para um conjunto restrito de espécies químicas. A literatura encontrada a respeito da métrica SPI apresenta uma base de dados restrita a poucos grupos químicos e compartimentos ambientais.

Na Tabela 4.1, verifica-se que as três métricas que possuem maior escore final são SCE, WAR e SPI. Esse resultado significa que essas métricas são as de maior interesse para a elaboração dos estudos desta tese de doutorado, de acordo com os critérios pré-definidos. Estas métricas serão utilizadas em avaliações realizadas nos capítulos seguintes.

Tabela 4.1 – Quadro comparativo entre propriedades de métricas ambientais.

Métrica	Critérios						Final
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	
VC1	4	3	2	5	5	4	2400
VC2	4	3	2	5	4	4	1920
ACV	5	1	5	5	5	4	2500
ECO	2	5	5	5	3	4	3000
WAR	4	5	4	5	5	4	8000
SPI	4	5	4	5	3	3	3600
PEX	5	5	3	1	1	5	375
SCE	5	5	3	5	3	5	5625
ESC	1	5	4	1	2	1	40
CED	5	5	1	5	3	5	1875

4.2 Classificação das técnicas de prevenção da poluição

Outra tarefa relevante do projeto ambientalmente consciente é a seleção das técnicas de prevenção da poluição que serão empregadas na síntese do processo. Essas técnicas interferem de modo diferente nos resultados do projeto do processo. Há técnicas que permitem definir rotas alternativas de síntese química, outras possibilitam projetar a estrutura do processo como o número de correntes de matéria e energia e suas conexões.

Dependendo do conjunto selecionado de técnicas de prevenção da poluição, diferentes modelos matemáticos para o processo serão gerados e, portanto, esta escolha é determinante para o resultado da síntese. Esta característica confere a esta tarefa um caráter preliminar, isto é, a seleção da técnica de prevenção da poluição antecede a resolução do problema de otimização. Portanto, a compreensão acerca do tipo de resultado que uma determinada técnica pode oferecer ao projeto é relevante para a orientação do problema de síntese.

A seguir, é proposta uma classificação para as técnicas de prevenção da poluição, orientada ao tipo de resultado que as mesmas conferem ao projeto ambientalmente consciente. Esta classificação divide as técnicas em três grupos, conforme apresentado no diagrama da Figura 4.1. As técnicas de prevenção da poluição distribuídas nesses grupos encontram-se descritas na seção 3.1 do capítulo 3.

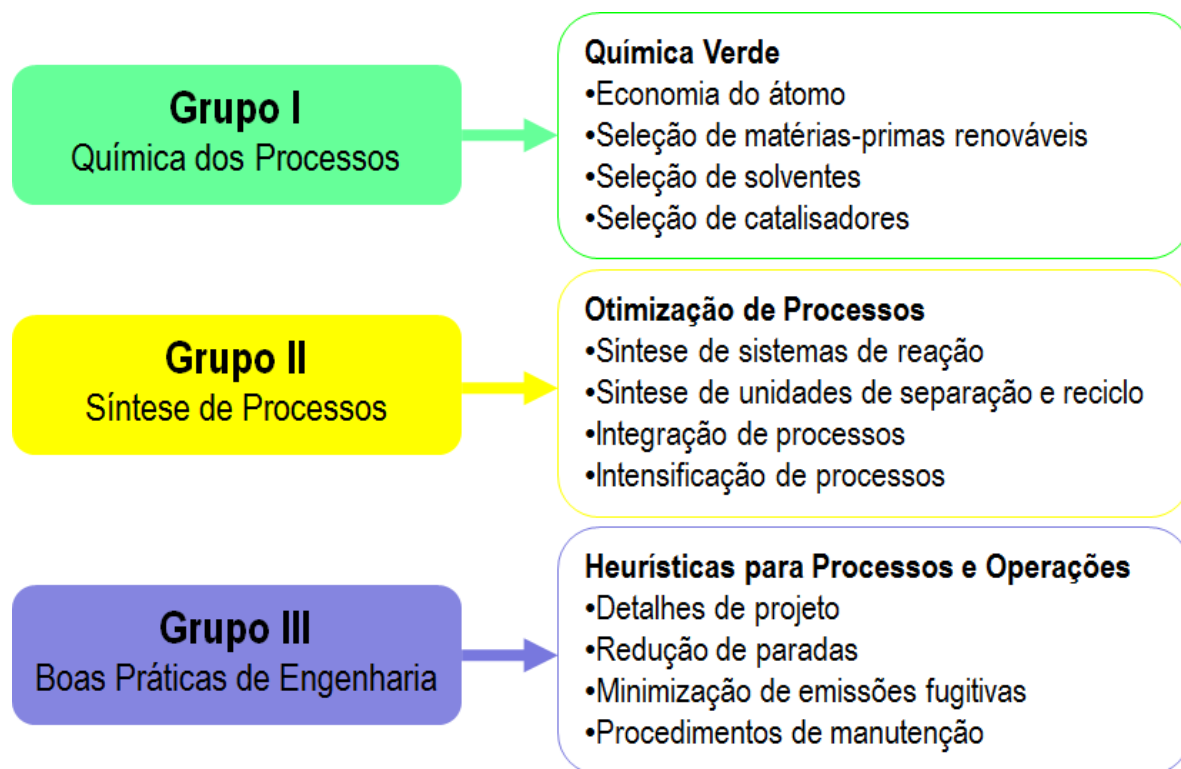


Figura 4.1 – Classificação proposta para as técnicas de prevenção da poluição.

O grupo I compreende as técnicas que determinam a química do processo. Seleção da rota de síntese química e seleção de materiais são procedimentos empregados nas técnicas que integram este grupo. As técnicas deste grupo são responsáveis pela seleção de materiais menos nocivos ao meio ambiente e rotas de síntese químicas comprometidas com a minimização das emissões industriais.

O grupo II integra as técnicas de síntese de processos e de projeto de operações e equipamentos, comprometidas com a recuperação de energia e de materiais. As técnicas de prevenção da poluição deste grupo são utilizadas na síntese de fluxogramas de processo orientados ao projeto ambientalmente consciente. São exemplos de resultados alcançáveis com o emprego das técnicas deste grupo: minimizar emissões industriais; maximizar o reuso de componentes presentes no processo, como agentes de separação ou matéria-prima de subprodutos; maximizar o uso de correntes quentes do processo como fonte de aquecimento de correntes frias; intensificar operações com o objetivo de racionalizar o consumo energético e minimizar perdas de materiais.

O grupo III compreende diretrizes para o detalhamento do projeto e de procedimentos operacionais que contribuem com o processo ambientalmente consciente em sua fase de operação. As técnicas deste grupo integram recomendações aplicáveis à elaboração do fluxograma de engenharia e à métodos e rotinas operacionais capazes de evitar ou minimizar a geração de emissões industriais.

A classificação das técnicas de prevenção da poluição nos grupos I, II e III orienta o projeto do processo de acordo com o tipo de compromisso estabelecido no projeto ambientalmente consciente. Também é possível observar que existe uma hierarquia entre esses grupos, isto é, técnicas do grupo I são aplicáveis em etapas preliminares do projeto, técnicas do grupo II aplicam-se à fase de projeto conceitual e as técnicas do grupo III inserem-se no projeto detalhado. Esta hierarquia pode ser utilizada para orientar o uso das técnicas de prevenção da poluição em cada fase do projeto do processo.

4.3 Aplicações do projeto ambientalmente consciente

O projeto ambientalmente consciente na indústria química é aplicado para adequar processos com a finalidade de evitar danos ambientais. Para isso, são empregadas técnicas de prevenção da poluição apropriadas à etapa em que se encontra o projeto. O desempenho ambiental do projeto é avaliado por uma função ambiental formulada a partir de métricas pré-selecionadas.

Como discutido na seção 4.1, a diversidade de métricas e suas diferentes propriedades torna a seleção uma tarefa não trivial. A definição de critérios orientadores é útil neste procedimento. O método de análise e o conjunto de critérios utilizados na seção 4.1 destacaram as métricas identificadas por WAR, SCE e SPI. Entretanto, a escolha por uma dessas métricas ainda é uma escolha subjetiva, sem que sejam analisados aspectos quantitativos relacionados a esta tomada de decisão. O capítulo 5 desta tese apresenta a avaliação ambiental de um processo químico, empregando as métricas WAR, SCE e SPI. A análise comparativa entre os resultados obtidos com a avaliação de cada uma dessas métricas fornece elementos para a proposição de um índice alternativo, o EPE (*Environmental Potential of Emissions*). As propriedades relevantes das métricas analisadas no texto são reunidas em um único índice para avaliação ambiental de processos químicos.

Danos ambientais podem ser evitados com o projeto e a operação ambientalmente conscientes do processo químico. Entretanto, uma análise raramente abordada consiste na aplicação do projeto ambientalmente consciente após ocorrido o dano ambiental. O dano ambiental persistente por um determinado intervalo de tempo pode ser mensurado e serve de base para definir metas para compensação ambiental. O capítulo 6 desta tese apresenta uma proposta metodológica para medição de danos ambientais produzidos por processos químicos e a respectiva compensação. A proposta é elaborada a partir do emprego do EPE e de técnicas de prevenção da poluição.

Finalmente, os conceitos desenvolvidos nos capítulos 5 e 6 são utilizados na formulação de uma metodologia para o projeto ambientalmente consciente de processos químicos. Esta abordagem é apresentada no capítulo 7, ilustrando a sua aplicação no projeto

conceitual de novos processos químicos. Segundo o método proposto, o desempenho ambiental do processo ambientalmente consciente é avaliado por meio do índice ERT (*Environmental Return Time*). Este índice introduz o conceito de tempo de retorno ambiental em analogia ao índice tempo de retorno sobre investimento PBT (*Pay Back Time*), empregado na avaliação econômica de investimentos. O significado do índice ERT consiste no tempo para retornar à qualidade ambiental potencialmente prejudicada por desvios previsíveis ao longo da operação industrial. O índice ERT é formulado a partir do conceito de compensação a danos ambientais desenvolvido no capítulo 6, aplicando a métrica ambiental EPE proposta no capítulo 5, e traz como novo conceito ao projeto de processos químicos a compensação ambiental preditiva.

Capítulo 5

Potencial Ambiental de Emissões (EPE)

Nas últimas décadas, discussões sobre sustentabilidade têm colaborado para muitas iniciativas de proteção ambiental. Avanços sobre normas ambientais e compromissos internacionais têm sido propostos para controlar os impactos ambientais locais e globais. Essas ações têm motivado a indústria química a desenvolver métodos para o controle de resíduos, prevenção da poluição e avaliação do impacto ambiental. Um conjunto de métricas ambientais é identificado na literatura para avaliar o potencial de impacto ambiental dos processos químicos.

No artigo que é apresentado neste capítulo, o algoritmo de redução de resíduos (WAR), a exergia química padrão (SCE) e o índice de processo sustentável (SPI) foram utilizados em um estudo de caso para analisar suas propriedades de aplicação em processos químicos industriais. O impacto ambiental dos resíduos industriais derivados do processo de produção de acetona é medido utilizando essas métricas.

Neste estudo de caso, uma análise de sensibilidade mostra a aplicabilidade dos índices WAR e SCE para atribuir potenciais de impacto mais elevados a moléculas perigosas e complexas, permitindo classificar as fontes de emissão em diferentes categorias de severidade. As propriedades desses indicadores são combinadas a fim de compor um novo índice, o Potencial Ambiental de Emissões (EPE – *Environmental Potential of Emissions*).

ENVIRONMENTAL POTENTIAL OF EMISSIONS (EPE) – A NEW ENVIRONMENTAL METRIC FOR CHEMICAL PROCESSES ASSESSMENT

Alencar Heidrich

Marcelo Farenzena

Jorge O. Trierweiler

Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Abstract. In the last decades, discussions about sustainability have aided for many environmental protection initiatives. Advances on environmental regulations and international commitments have been proposed to control local and global environmental impacts. These actions have motivated the chemical industry to develop methods for waste control, pollution prevention and environmental impact assessment. A set of environmental metrics has been discussed in the available literature to evaluate the potential of environmental impact of chemical processes. In this paper, waste reduction algorithm (WAR), standard chemical exergy (SCE) and sustainable process index (SPI) were evaluated to identify their different properties for the environmental impact valuation of the acetone process used as a typical chemical process case study. From this analysis, the relevance of the properties of the WAR and SCE were demonstrated, and they were used to perform a single metric called environmental potential of emissions (EPE). The metric EPE was used in the same case study to show the ability to reproduce the properties of the WAR and SCE in the form of a single index.

5.1 Introduction

In the last decades, the increasing demand for natural resources in the industry to supply the production and diminish emissions has generated local and global impacts on the environment. Therefore, the concern about the scarcity of natural resources has increased. Current and future environment support capabilities have been discussed in international commitments to propose targets and control practices for environmental protection. This scenario introduces external pressure that encourages the development of new production methods to meet environmental standards. Thus, chemical processes design methodologies have been improved to consider the environmental variable in the early stages of the design.

Initially, the environmental approach to design methods was a cost factor of about 8 to 35% of the capital investment (Douglas, 1988). This broad range of capital investments inserts uncertainties in project costs. Moreover, in these methods, waste control techniques were considered in the final stages of the project, after the process of synthesis. These

methods usually lead to higher costs than the budget of the project expected to meet environmental standards.

Four approaches have been used to consider the environmental variables in the chemical process design (Cano-Ruiz and McRae, 1998): (1) preliminary design of waste treatment, (2) process integration, (3) life cycle assessment and (4) environmental impact assessment. The first approach integrates waste treatment techniques in the conceptual design of the chemical processes. Thus, the waste treatment processes are considered as a part of main process and changes may be made in the preliminary steps of the design to reach economic and environmental targets. A method for selecting waste treatment technologies in the preliminary design of chemical processes was showed by Ulrich and Vasudevan (2007). The process integration is a pollution prevention technique proposed to minimize the use of material and energetic resources (El-Hawalgi, 1997; 2006). Chemical processes are designed to recycle or reuse available streams and reduce industrial emissions. Usually, this approach is applied to minimize the total annual cost of the process subject to environmental constraints (Nápoles-Rivera et al., 2010). In the life cycle assessment (LCA), all steps of the production chain are considered. This technique, known as cradle-to-grave analysis, uses metrics to compute environmental impacts of each process emission, from raw material extraction to final product disposal. Multi-objective environmental problems are formulated to select the most environmentally benign production route using linear programming (LP) and mixed-integer linear programming (MILP) algorithms (Azapagic and Clift, 1999; Azapagic et al., 2006). The last approach, environmental impact assessment, also employs environmental metrics, but it is bounded by the limits of the main process. Optimization problems are formulated to select the most environmentally benign process conditions or the process structure using non-linear programming (NLP) and mixed-integer non-linear programming (MINLP) algorithms, respectively. The environmental variables are considered as targets or constraints of the problem (García and Caballero, 2012; Li et al., 2006).

The environmental variables considered in the chemical process design must be written as a potential of environmental impact to satisfy environmental targets or constraints. There are different types of environmental metrics found in the literature which have distinct properties. Some precursor metrics describe the potential of environmental impact by the critical volume of contaminated environmental compartments (Fathi-Afshar and Yang, 1985). Other metrics more elaborated stratify the environmental problem by several impact categories to form a set of indicators (Azapagic and Perdan, 2000). Some authors developed approaches to express the potential of environmental impact by a single index such as, waste reduction algorithm (WAR) (Cabezas et al., 1997; Cabezas et al., 1999; Young and Cabezas, 1999), sustainable process index (SPI) (Narodoslawsky and Krotscheck, 1995) and standard chemical exergy (SCE) (Ayres et al., 1998).

The different metrics proposed in the literature do not capture the same environmental aspects to compose the potential of environmental impact. The basis from which an index is proposed, and the choice of the most appropriate index depends on the objectives and scope of the environmental assessment (Dong and Hauschild, 2017). The diversity of indexes encourages the proposition of new performance indicators formulated from known indexes. Martín (2016) presented a sustainability index comprised of three pillars: economic pillar,

environmental pillar and society pillar. Fuglestvedt et al. (2010) presented a method for converting pollutant emission rates into their final effects as an increase in temperature in the atmosphere.

The objective of this work is to present a new approach to measure the potential of environmental impact from a base analogous to phenomena typical of chemical processes. For this, indexes capable of capturing different environmental features of chemical processes are used in the composition of a new environmental indicator. First, this paper shows a brief review of the main environmental metrics and the single index metrics WAR, SPI and SCE are also explained. Second, the acetone plant case study is developed to show the results of the environmental valuation achieved by using the set of chosen metrics. Finally, a new approach to measure the potential of environmental impact of chemical processes is developed to compose the relevant properties of other metrics in a single index.

5.2 Environmental metrics

In the literature, several indices have been proposed to quantify environmental impacts (Yang and Shi, 2000). These metrics allow writing environmental models using potentials of environmental impact (PEI or E).

The first set of models quantifies E based on the ratio of the emission rate of the pollutant and its maximum acceptable concentration (MAC). Fathi-Afshar and Yang (1985) used the threshold limit values (TLV) and the lethal dose fifty (LD_{50}) to assess MAC. The maximum allowed value (MAV), which is fixed by environmental regulations, may also be used to assess MAC, but this criterion is not universal, because the MAV may differ between regions (Guinée et al., 1993). According to this metric, E is given by the volume of the environmental compartment contaminated by a given pollutant.

Guinée et al. (1993) showed a classification for environmental problems which are stratified in sets called depletion, pollution and disturbances. Among them, the main environmental impact categories used for chemical processes analysis purposes are natural resource depletion, global warming, ozone depletion, acidification, photochemical oxidant formation, eutrophication, human toxicity, ecotoxicity and solid wastes. For each category and compound, there is a characterization factor that multiplies the respective emission rate. This approach sets an index E_k for each environmental impact category k . Multi-objective analysis procedures using these multiple environmental indicators have been used in LCA (Azapagic and Perdan, 2000; Singh et al., 2007). These indicators have been used in the environmental evaluation of an eco-ideation process (López-Forniés et al., 2017).

The set of multiple indicators makes the decision-making procedure more complicated. Thus, efforts have been made to add up environmental properties by single indicators. The Eco-Indicator 95 and its new version, the Eco-Indicator 99, are examples of these single indicators (Sonnemann et al., 2004). Other metrics that perform the environmental impact by single indicators have been proposed. A procedure to estimate the environmental impact from chemical processes was developed by United States Environmental Protection Agency (USEPA). The Waste Reduction algorithm (WAR)

generates a single indicator for environmental impact assessment based on impact categories. The complete procedure that describes the index formulation can be seen in the works of Cabezas et al. (1997; 1999) and Young and Cabezas (1999). Here, the PEI given by WAR (E) will be determined for industrial emissions by:

$$E = \sum_{i=1}^n f_i w_i \quad (5.1)$$

where w_i is the sum of the total emissions rate of pollutants discharged to the environment, n is the total number of components considered as pollutants and f_i is the impact potential factor for the component i . The PEI is expressed in rate of impact units as PEI/h. The impact potential factor f_i is computed by:

$$f_i = \sum_{k=1}^N \alpha_k f_{ki}^s \quad (5.2)$$

where N is the total number of the impact categories k , α_k is a weight factor and f_{ki}^s is the normalized potential factor of impact k for the component i . At first, one can assign the value 1 for α_k , but, according to the impact severity, the weight factor can take values between 0 and 10 to meet and satisfy targets and local policies (Cabezas et al., 1997). The normalized potential factor of impact, f_{ki}^s , is related to the potential factor of the category k , f_k , using the expression (Young and Cabezas, 1999):

$$f_{ki}^s = \frac{f_{ki}}{\sum_{i=1}^{nb} f_{ki}} \quad (5.3)$$

where nb is the total number of components cited by the authors (Young and Cabezas, 1999).

Several applications of WAR in chemical processes are available in the literature (Young et al., 2000; Cardona et al., 2004; Smith et al., 2004; Carvalho et al., 2008; Barret et al., 2011; Ordouei et al., 2015; Petrescu and Cormos, 2015). The units of E are PEI/h and the potential factors of the environmental index can be computed using the WAR GUI software available at <https://www.epa.gov/chemical-research/waste-reduction-algorithm-chemical-process-simulation-waste-reduction>.

Other approaches called proxy methods also provide single indicators to quantify environmental impacts. Two different proxy methods available in the literature stand out due to their different fundamentals, the Sustainable Process Index (SPI) (Narodoslawsky and Krotscheck, 1995) and the Standard Chemical Exergy (SCE) (Rosen and Dincer, 1999). The basic idea of the SPI is to perform the environmental impact of the industrial facilities by an area of earth surface. The choice of a surface area as a sustainability indicator is justified by the conflicts of land use. Although the sustainability concept is broader, the industrial wastes are decisive for the SPI composition (Narodoslawsky and Krotscheck, 2000). This approach allows the use of the SPI to estimate the PEI properly.

The SPI divides the sources of impacts as raw materials depletion, energy use, land use and products dissipation respectively. Next, it will be detailed the impact from products dissipation to assess the emissions contribution for the SPI.

When industrial emissions are discharged, they must be diluted by the environmental compartment to achieve an acceptable natural concentration of the component to the compartment j , $C_{s,ij}$. This dilution is achieved by the renewal rate of the environmental compartment j , $R_{c,j}$. The specific renewal rate of the component i into the compartment j , $S_{p,ij}$, can be determined by:

$$S_{p,ij} = R_{c,j}C_{s,ij} \quad (5.4)$$

In practice, $S_{p,ij}$ is determined for different components into environmental compartments as water, soil and air (Narodoslawsky and Krotscheck, 1995, Krotscheck and Narodoslawsky, 1996).

The surface area for dissipation of the component i into the environmental compartment j , $A_{p,j}$, is computed by:

$$A_{p,ij} = \frac{F_{p,ij}}{S_{p,ij}} \quad (5.5)$$

where $F_{p,ij}$ is the emission rate of the component i to the compartment j . The surface area for dissipation of pollutants into the environmental compartment j , $A_{p,j}$, is given by the maximum of each area, i.e.:

$$A_{p,j} = \max_i A_{p,ij} \quad (5.6)$$

The PEI is given by the total surface area for the pollutants dissipation, i.e.:

$$E = \sum_{j=1}^{Nc} A_{p,j} \quad (5.7)$$

where Nc is the number of environmental compartments. According to the SPI approach, the PEI, given by E , is evaluated in surface area units, for example, km^2 .

The other proxy method cited above is the SCE (Rosen and Dincer, 1999). The exergy of the emissions is the maximum work done by process streams to bring the components from its current state to the equilibrium with a reference state. This property has been used to assess the thermodynamic efficiency of chemical processes (Henley and Seader, 1981; Ratkje and De Swaan Arons, 1995; Seider et al., 2003; Ghannadzadeh and Sadeqzdeh, 2016). When the reference state is the natural environment, the exergy means the maximum

work done by a stream to reach the equilibrium with the natural environment (Szargut, 1980). The higher exergy, more work must be done to bring the wastes to its natural state and higher will be the environmental impact (Ayres et al., 1998). The used of exergy as a measure of sustainability also has been reported by other authors (Turan, 2015; Baldi and Giuseppe, 2017).

The elements of the exergy are kinetic exergy, potential exergy, physical exergy and chemical exergy (Szargut, 1980). Usually kinetic and potential exergies are negligible for chemical processes, and then the exergy can be written as:

$$B = B_{ph} + B_{ch} \quad (5.8)$$

where B is the exergy, B_{ph} is the physical exergy and B_{ch} is the chemical exergy. The physical exergy is defined as:

$$B_{ph} = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (5.9)$$

where H is the enthalpy, S is the entropy and T is the absolute temperature. The subscript 0 refers to the reference state that, in this case, is the natural environment. The chemical exergy for the component can be computed by:

$$B_{ch,i} = b_{ch,i}W_i \quad (5.10)$$

where W_i is the molar flow of the waste i and the $b_{ch,i}$ is the standard chemical exergy of the component i , which is given by:

$$b_{ch,i} = \Delta G_{f,i}^0 - \sum_{j=1}^{ne} \nu_j b_{ch,j}^0 \quad (5.11)$$

where $\Delta G_{f,i}^0$ is the standard Gibbs energy of formation of the component i , ne is the number of elements j in the reference standard state, $b_{ch,j}^0$ is the standard chemical exergy of the element j and ν_j is the stoichiometric coefficient of formation reaction from the elements j of the reference state for the component i . The definition of the reference environment as the reference standard state and data for chemical exergy of elements had published in the literature (Morris and Szargut, 1986; Szargut, 1989; Rivero and Garfias, 2006).

Considering only the chemical contribution relating to the type of waste, the PEI can be inferred by:

$$E = \sum_{i=1}^n b_{ch,i} \left(\frac{w_i}{M_i} \right) \quad (5.12)$$

where M_i is the molecular weight of the pollutant i . This index is called Standard Chemical Exergy (SCE) (Rosen e Dincer, 1999) and the units of PEI are, for example, given by kJ/h.

5.3 Acetone process

The acetone production from the isopropyl alcohol (IPA) dehydrogenation is an alternative process very used. In this process, the acetone is manufactured free of byproducts, differently of other technologies as the cumene process. The gas phase reaction occurs at 500°C over Cu or Cu-Zn catalysts. The conversion per pass is 70-80%, but it can reach 98% (Weissermel and Arpel, 1997; Speight, 2002). The endothermic reaction is given by:



The acetone process has been used in process design textbooks (Douglas, 1988; Seider et al., 2003) and as a case study for design of sustainable chemical processes (Halim et al., 2011).

The process flowsheet used in the case study of this paper is shown in Figure 5.1. According to this flowsheet, the feed of the process is an azeotropic mixture of IPA and water. The feed rate is 100 kgmol/h and the composition of the azeotropic mixture is 69.3% mole of IPA. This stream is mixed with the recycle stream and it is heated at 500°C, which is the reaction temperature. The conversion is set at 85% for IPA in the reactor feed. The reactor effluent is cooled at 25°C to remove H₂ from the product stream. The liquid stream from the flash vessel is sent to the purifying column to remove light ends and bottoms from the acetone product. The bottom stream from the purifying column is sent to the recovery column. The recovery column produces two streams: the recycle stream and the process wastewater.

In this work, the industrial emissions of the acetone process were classified in four categories called here by: fixed emissions, fugitive emissions, wastewater and hot utilities. The fixed emissions are gaseous wastes of the flash vessel and light ends of the purifying column. The fugitive emissions are the diffuse emissions of the process. The fugitive emissions are uncontrolled and they are a consequence of leaks in facilities. The wastewater is produced in the recovery column. The bottom stream from this column withdraws the water excess from the azeotropic mixture and drags an organic fraction to the discharge. The emissions called hot utilities are the combustion gases of the energy supply system.

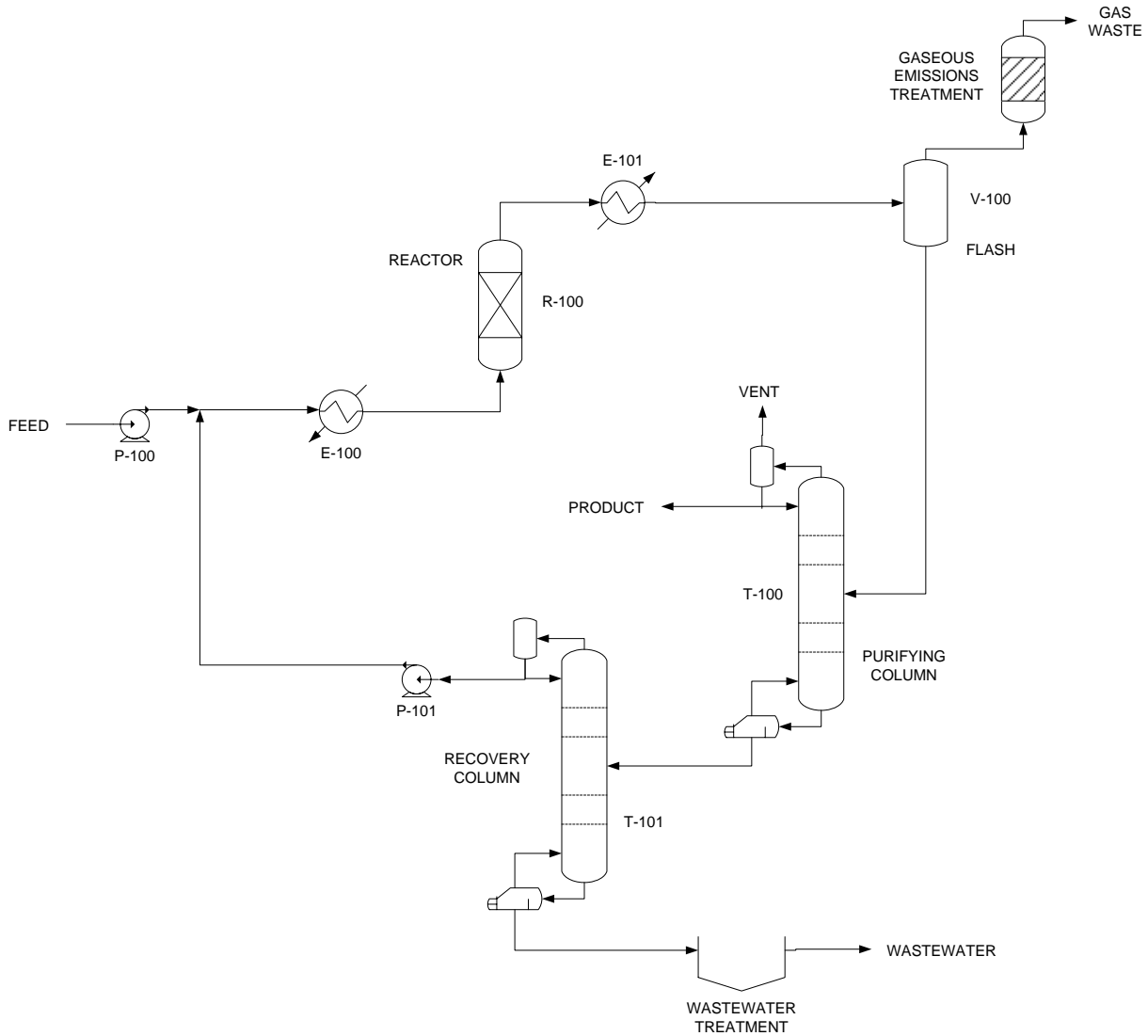


Figure 5.1. Flowsheet of the acetone process case study.

The process emissions were quantified with the aid of HYSYS software. The values of the fixed emissions were obtained from the process simulation. However, these emissions are subject to final treatment techniques to minimize hazard products concentrations. The gaseous emissions are treated by an incineration process. The composition of the treated gas was estimated using an organic compound destruction model for incineration processes (Lehr, 2006). According to this model, the destruction efficiency is given by:

$$\eta_{GW,i} = e^{-k_i \tau_{RC}} \quad (5.14)$$

where $\eta_{GW,i}$ is the residual fraction of the component i , k_i is the kinetic constant of the component i and the τ_{RC} is the residence time in the incineration chamber. In this case study, the considered value of τ_{RC} is 0.1 s. The kinetic constant of the component i is given by Arrhenius equation:

$$k_i = k_{i0} e^{-E_{ia}/RT} \quad (5.15)$$

where k_{i0} is the experimental pre-exponential factor for the component i , E_{ia} is the activation energy for the destruction reaction of the component i , R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. Combining the collision theory with empirical data, the pre-exponential factor and the activation energy can be estimated according to expressions (5.16) and (5.17):

$$k_{i0} = \frac{Z_i S_i y_{O_2} P}{R} \quad (5.16)$$

$$E_{ia} = 193020 - 40.45 M_i \quad (5.17)$$

where y_{O_2} is the mole fraction of oxygen in the incinerator, P is the pressure in atm, R is given in atm L/gmol K, the k_{i0} is given in s^{-1} and E_{ia} is given in J/gmol. In this case study, y_{O_2} and P were considered 0.05 and 1.0 atm, respectively. The factors Z_i and S_i are, respectively, the collision rate and steric factors for the component i . These factors are estimated according to:

$$S_i = \frac{16}{M_i} \quad (5.18)$$

$$Z_i = 10^{11} \left(0.5 + \frac{M_i}{32} \right) \quad (5.19)$$

The gas streams of the process are composed by hydrogen and small quantities of IPA and acetone. After incineration, the organic components are converted to CO_2 and water vapor, but a small fraction remains as volatile organic compounds unconverted. For impact assessment purposes, our concern is to quantify the quantities of CO_2 and remaining IPA and acetone. These quantities can be estimated by:

$$w_{G,i} = G_i M_i \eta_{GW,i} \quad (5.20)$$

$$w_{G,CO_2} = 3M_{CO_2} \sum_{i=1}^n G_i (1 - \eta_{GW,i}) \quad (5.21)$$

where $w_{G,i}$ is the mass flow rate of the residual organic compound i , w_{G,CO_2} is the mass flow rate of CO_2 generated by stoichiometric combustion of the organic fraction and M_{CO_2} is the molecular weight of CO_2 . In equations (5.20) and (5.21), G_i is the total molar flow rate of organic compounds of the gaseous waste streams of the process.

The wastewater flow rate is the bottom stream of the recovery column and it is obtained from the process simulation. The pollution load of this stream is given by the dragged IPA. Here, it was considered a drag of 0.1% of IPA present in the distillate flow rate of the recovery column. This pollution load is subject to the wastewater treatment and the residual organic load, w_{LO} , is estimated by:

$$w_{LO} = 0.001R x_{R,IPA} M_{IPA} \eta_{WT} \quad (5.22)$$

where R is the molar flow rate of the recovery column distillate, $x_{R,IPA}$ is the molar fraction of IPA in the recovery column distillate and M_{IPA} is the IPA molecular weight. The parameter η_{WT} is the residual fraction of organic load generated by a treatment pond estimated by (Tchobanoglous and Burton, 1991):

$$\eta_{WT} = \frac{1}{1 + k_w \tau_{RL}} \quad (5.23)$$

where k_w is a kinetic parameter and τ_{RL} is the residence time in the pond. In this case study, the value considered for the kinetic parameter was 0.1 h^{-1} . The pond volume was estimated as 500 m^3 , resulting a residence time of almost 41.6 d.

The fugitive emissions result from leaks in valves, pumps, compressors, drains and flanges. These emissions are difficult to measure and estimate, especially in preliminary designs. However, some techniques have been proposed to estimate flow rates for fugitive emissions from plant facilities. Some of these methods are based on empirical factors that multiply a process stream flow rate or a stream composition (Smith et al., 2004; Bauer, 2003). In other methods, as applied in this work, the fugitive emissions are fixed values given by average factors for traditional component types (Hassim et al., 2010). According to the proposed values by Hassim et al. (2010), the flow rate of the fugitive emissions of each unit operation is showed in Table 5.1. The values computed for the hazardous chemicals given in Table 5.2 were obtained from material balances.

Table 5.1. Flow rates of fugitive emissions for each unit operation.

Fugitive emissions	Pumps	Heat Exchangers	Reactor		Flash			Column			
			Inlet	Outlet	Feed	Top	Bottom	Feed	Top (L)	Top (V)	Bottom
(kg/h)	0.504	0.002	0.059	0.163	0.053	0.021	0.301	0.036	0.405	0.025	0.217

The last type of industrial emission considered in this case study is derived from the energy supply system. Bituminous coal was considered to estimate the gas emissions of CO_2 , NO_x , SO_2 and CO . The post treatment emissions were estimated considering the flue gas desulfurization technique (FGD) for SO_2 removal and a combination of the techniques low

NO_x burners (LNB), overfire air (OFA) and selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal. The used removal efficiencies for FGD and LNB-OFA-SCR were, respectively, 90% and 95%. These values were obtained from the Compilation of Air Pollution Emission Factors published by EPA, a document called AP-42 to estimate emission factors (USEPA, 1995).

The results of the estimation of emissions for hazardous substances of the acetone process are shown in Table 5.2.

Table 5.2. Industrial emissions of hazardous substances estimated for the acetone process case study.

	P-100	E-100	R-100	V-100	T-100	T-101	P-101	Total	Post Treatment
Fixed emissions									
IPA (kg/h)				25.81	0.040			25.85	3.384
Acetone (kg/h)				544.7	4.795			549.5	72.19
CO ₂ (kg/h)									1136
Fugitive emissions									
IPA (kg/h)	0.495	0.002	0.061	0.018	0.153	0.361	0.418	1.508	1.508
Acetone (kg/h)			0.026	0.127	0.423			0.576	0.576
Wastewater									
IPA (kg/h)						0.653		0.653	0.006
Acetone (kg/h)									
Hot utilities									
CO ₂ (kg/h)								2431	2431
NO _x (kg/h)								9.706	0,485
SO ₂ (kg/h)								50.29	5.029
CO (kg/h)								0.221	0.221

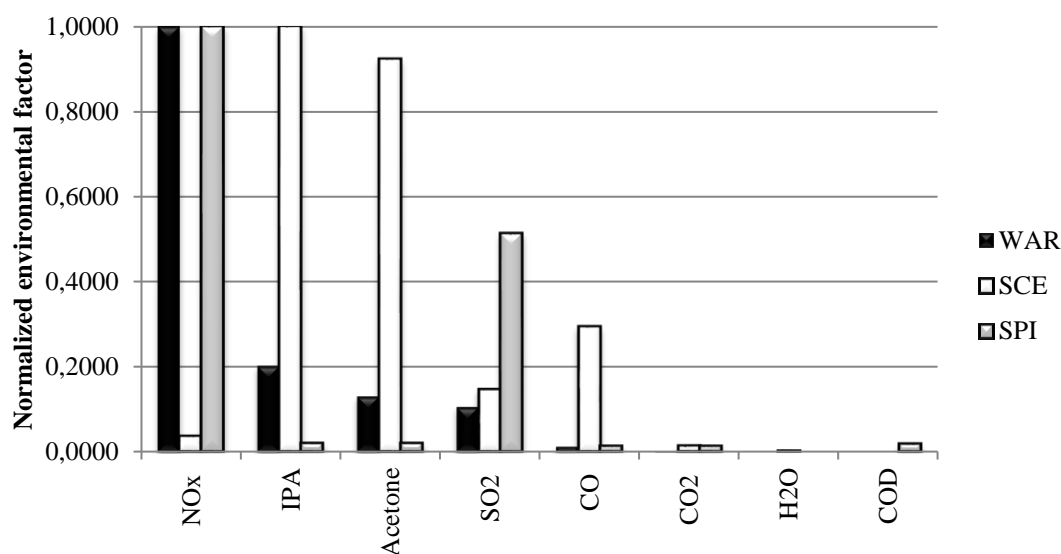
5.4 Quantification of the environmental impact

The industrial emissions estimated in section 5.3 must be translated into environmental impact units. The metrics used to quantify the environmental impact potentials in this case study are WAR, SCE and SPI respectively. The characterization factors of these environmental metrics were obtained according to procedures detailed in section 5.2 and their values are shown in Table 5.3. The COD shown in Table 5.3 is the chemical oxygen demand of the wastewater process. This property was used to compute the SPI factor for the emission dissipation in the water compartment (Krotscheck e Narodslawsky, 1996).

The magnitude of the environmental potential factors has a large variation. The values of the factors for each environmental metric, WAR, SCE and SPI, were normalized to allow comparisons. The normalization procedure consists in dividing the factors by the maximum factor value for each environmental metric. These results are shown in Figure 5.2.

Table 5.3. Characterization factors of the environmental metrics WAR, SPI and SCE.

Component	WAR PEI/kg	SCE kJ/kg	SPI km ² year/kg
IPA	0.3392	33398	0.000154
Acetone	0.2199	30833	0.000154
CO ₂	0.00027	452	0.000102
NO _x	1.671	1209	0.007634
SO ₂	0.1778	4897	0.003922
CO	0.02127	9825	0.000102
H ₂ O		50	
COD			0.000139

**Figure 5.2.** Normalized environmental factors of components for WAR, SCE and SPI.

The metric WAR factors are related to impact categories. Thus, the higher factor of NO_x is related to the high photochemical oxidation potential. Medium impact components as IPA, acetone and SO₂ have toxicity and photochemical oxidation potentials higher than CO and CO₂. The metric SCE does not follow the same trend, i. e., complex molecules as IPA and acetone have higher values. Other important feature is the value found for the water. Despite the water to be a non hazard substance, its use causes depletion impact on natural resources. While WAR is related to the potential of environmental prejudice, SCE is associated to the potential of persistence or the difficulty of bringing back the component to its natural state. Therefore, the WAR and SCE metrics offer complementary information.

The SPI has a restricted database available found in the literature. Possibly for this reason, there is no distinction between different molecules of volatile organic compounds. A specific value for the SPI factor of CO₂ was not found, thus it was assumed the same value of the CO factor. The SPI factors of IPA, acetone, CO, CO₂ and COD are negligible against values of NO_x and SO₂.

The product between the emission flow rate of each component and the respectively impact potential factor determines the potential of environmental impact of component. After multiplying the environmental impact potential factor and the emission flow rate, the results of each component are added to compose the potential of environmental impact of a selected environmental metric. Table 4 shows the values for the potential of environmental impact for the plant wide and the values of each emission category. The COD flow rate was estimated by the theoretical oxygen demand (ThOD) from the IPA in the wastewater (Tchobanoglous and Burton, 1991). The ratio COD/ThOD = 2.5 was applied.

A sensitivity analysis was performed to show how the environmental metrics, WAR, SCE and SPI, behave after decreasing 10% on the flow rate of each emission category. Thus, the flow rate of each emission category shown in Table 5.4 is multiplied by 0.9 reduction factor and the potentials of environmental impact are recomputed. The effect on the total potential of environmental impact is shown in Table 5.5. The results of the sensitivity analysis are given by % E/w , i.e., the ratio between the percent reduction of the total potential of environmental impact and the percent reduction of the total emissions flow rate related to the base case data from Table 5.4.

Table 5.4. Process emissions and potentials of environmental impact.

	kg/h	WAR PEI/year	SCE kJ/year	SPI km ²
Fixed emissions	1212	1.386E+05	2.282E+10	1.020E+03
IPA	3.384	9.183E+03	9.042E+08	4.169E+00
Acetone	72.19	1.270E+05	1.781E+10	8.894E+01
CO ₂	1136	2.454E+03	4.108E+09	9.270E+02
Fugitive emissions	2.084	5.105E+03	5.450E+08	2.567E+00
IPA	1.508	4.092E+03	4.029E+08	1.858E+00
Acetone	0.576	1.013E+03	1.421E+08	7.096E-01
Wastewater	501.8	1.628E+01	2.023E+08	4.337E-02
IPA	0.006	1.628E+01	1.603E+06	
H ₂ O	501.8		2.007E+08	
COD	0.039			4.337E-02
Hot utilities	2437	1.893E+04	9.010E+09	2.171E+03
CO ₂	2431	5.251E+03	8.790E+09	1.984E+03
NO _x	0.485	6.483E+03	4.691E+06	2.962E+01
SO ₂	5.029	7.153E+03	1.970E+08	1.578E+02
CO	0.221	3.761E+01	1.737E+07	1.803E-01
Total	4152	1.627E+05	3.258E+10	3.194E+03

Table 5.5. Sensitivity analysis for the environmental impact metrics.

	Fixed emissions (-10%)	Hot utilities (-10%)	Fugitive emissions (-10%)	Wastewater (-10%)
Reduction on total emissions (%)	2.92	5.87	0.01	1.21
Reduction of total environmental impact potential (%)				
WAR	8.52	1.16	0.31	0.00
SCE	7.00	2.77	0.17	0.06
SPI	3.19	6.80	0.01	0.00
Sensitivity (%E/%w)				
WAR	2.92	0.20	31.0	0.00
SCE	2.40	0.47	17.0	0.05
SPI	1.09	1.16	1.00	0.00

From Table 5.5, we can see that, except for NO_x and SO₂, the SPI characterization factors for all other pollutants are very similar. Thus, the effect of different pollutants is not observed on the environmental impact potential. On the other side, the potential of environmental impact evaluated by the metric SPI is almost all accounted by hot utilities because of the higher characterization factors identified for NO_x and SO₂. This behaviour can be verified by the results on the sensitivity around 1.00 for the metric SPI in Table 5.5.

The potentials of environmental impact evaluated from the metrics WAR and SCE are sensitive to different pollutants. One can see this behaviour from the results on the sensitivity for the potential of environmental impact of each type of process emission. For example, the reduction on the potential of environmental impact is lower for fixed emissions than fugitive emissions. This effect is due to the diluted flow rate of organics by CO₂ in the fixed emissions which has a lower characterization factor computed by both WAR and SCE metrics. Reduction on the potential of environmental impact for hot utilities is lower than fixed and fugitive emissions due to the lower but not negligible characterization factors for combustible gases.

According to viewed results from Table 5.5, the environmental impact is not equivalent when WAR or SCE are used. These metrics have different meaning. The characterization factor of the metric WAR is higher for more hazardous molecules. Already, the characterization factor of the metric SCE is higher for more complex molecules, i.e., the exergetic content is higher. Thus, there is an environmental impact from all chemical species, even for nonhazardous chemicals. For example, water is a non hazardous chemical, but it has a potential of environmental impact valued by the metric SCE. This result shows the ability of the SCE to evaluate the environmental impact of resource depletion. The features of these two metrics WAR and SCE provide complementary information, both important for the assessment of the potential of environmental impact.

5.5 Environmental potential of emissions

In the last section, it was discussed the properties of the metrics WAR and SCE and the relevance of these properties for evaluating the potential of environmental impact of chemical processes. Here, it is shown an approach to match these properties in a new single index. The proposed index is the product of two factors: a factor to perform the hazard of pollutants and another to perform the depletion of the natural resources by these pollutants.

This new index is called Environmental Potential of Emissions (EPE) and is given by:

$$E = K_{WAR} \left(\frac{B_W^S}{B_P^S} \right) \quad (5.24)$$

In equation (5.24), the first factor K_{WAR} is given in PEI/h or PEI/year and it is the portion of the environmental impact computed only by the metric WAR. This factor is responsible for assessing the impact of hazardous substances. The second factor is given by the dimensionless correction factor B_W^S/B_P^S , where B_W^S is the standard chemical exergy of the emissions and B_P^S is the standard chemical exergy of all product streams leaving the process, including wastes. This last factor is a measure of the magnitude of the emissions irreversibility. The irreversibility means the work to return the emissions to the natural reference state, i.e., it means the use of the natural resources to restore the natural reference state. In other words, the second factor is a correction factor of the first factor that matches the properties of SCE to the properties of WAR.

One can make an analogy between equation 5.24 and the equations of transport phenomena. Given a transport property, the flow of the process transfer J is proportional to the difference of potential between the current state and the equilibrium state of this property. The proportionality constant gives the rate at which this transport occurs through these different potentials. The model of this process is given by:

$$J = K(\Phi - \Phi^*) \quad (5.25)$$

where K is the transport coefficient, Φ is the current potential related to the transferred property and Φ^* is the equilibrium potential. The difference of potential, also written as $\Delta\Phi$, is associated to the quantity or intensity of the transferred property in consequence of the process irreversibility. Thus, the flow J is the product of the rate of transference and the factor that measures the irreversibility. This model is analogous to the environmental model proposed, in which the rate of environmental impact is the product of the rate of transferred impact of the emission, K_{WAR} , and the factor B_W^S/B_P^S that gives a size of the irreversibility to bring the chemical species back to the equilibrium state with the environment.

The metric EPE was applied in the previous case study and the results are shown in Table 5.6. The sensitivity analysis is also reproduced here for the metric EPE and these results are shown in Table 5.7. The units of EPE are given by PExI/year instead of PEI/year. This

change in the unit name is applied to indicate the exergetic correction on the environmental impact potential usually given by PEI.

According to Table 5.7, we can see that when the component imposes high environmental prejudice and it is a complex molecule with high exergetic content, the reduction on the EPE exhibits higher value than WAR and SCE. The final value of EPE is apparently the sum of values given by WAR and SCE. The EPE sensitivity for fixed emissions reduction is almost twice the WAR and SCE values. This behaviour is reproduced for fugitive emissions reduction. The EPE sensitivity for hot utilities reduction is high but not so. As expected in this case, the EPE sensitivity for the wastewater reduction has the same value of the SCE.

The potential of environmental impact assessed with the EPE is sensitive to the composition of the emission. This behaviour, also found when the metrics WAR and SCE are used (see Table 5.5), is preserved. From Table 5.7, one can see that the reduction on EPE after minimizing emissions adds the reductions on the WAR and SCE. This shows possible to preserve the properties of the WAR and SCE as proposed by EPE.

Table 5.6. Environmental Potential of Emissions (EPE) for the acetone process data.

	kg/h	WAR PEI/year	SCE kJ/year
Fixed emissions	1212	1.386E+05	2.282E+10
IPA	3.384	9.183E+03	9.042E+08
Acetone	72.19	1.270E+05	1.781E+10
CO ₂	1136	2.454E+03	4.108E+09
Fugitive emissions	2.084	5.105E+03	5.450E+08
IPA	1.508	4.092E+03	4.029E+08
Acetone	0.576	1.013E+03	1.421E+08
Wastewater	501.8	1.628E+01	2.023E+08
IPA	0.006	1.628E+01	1.603E+06
H ₂ O	501.8		2.007E+08
Hot utilities	2437	1.893E+04	9.010E+09
CO ₂	2431	5.251E+03	8.790E+09
NO _x	0.485	6.483E+03	4.691E+06
SO ₂	5.029	7.153E+03	1.970E+08
CO	0.221	3.761E+01	1.737E+07
Final product	3388		8.366E+11
IPA	40.72		1.088E+10
Acetone	3347		8.257E+11
Results			
K_{WAR} (PEI/year)	1.627E+05		
B^S_W (kJ/year)	3.258E+10		
B^S_P (kJ/year)	8.691E+11		
B^S_W / B^S_P (kJ/kJ)	3.748E-02		
EPE (PEI/year)	6.097E+03		

Table 5.7. Sensitivity analysis for the metrics WAR, SCE and EPE.

	Fixed emissions (-10%)	Hot utilities (-10%)	Fugitive emissions (-10%)	Wastewater (-10%)
Reduction on total emissions (%)	2.92	5.87	0.01	1.21
Reduction of total environmental impact potential (%)				
WAR	8.52	1.16	0.31	0.00
SCE	7.00	2.77	0.17	0.06
EPE	14.71	3.8	0.47	0.06
Sensitivity (%E/%w)				
WAR	2.92	0.20	31.0	0.00
SCE	2.40	0.47	17.0	0.05
EPE	5.04	0.65	47.0	0.05

5.6 Conclusions

There is a broad range of metrics to quantify the potential of environmental impact of chemical processes. Here, WAR, SCE and SPI models were inspected, and they were applied in an acetone process case study. The small database available and low values for chemical compounds other than pollutants derived from utilities is the reason of the low sensitivity of the potential of environmental impact measured by SPI in the case study. Thus, the SPI metric proved to be more applicable in the environmental evaluation of energy generation processes than chemical processes.

The metrics WAR and SCE enable rich environmental information for chemical substances. The potential of environmental impact computed by these metrics depends not only on emissions flow rate, but each compound contributes with its specific environmental factor of impact. This property enables the environmental problem stratification to rank emission sources. However, the fundamentals of the WAR and SCE are different, and their sensitivity values have different responses for the reduction of emissions. The environmental indicator SCE quantifies the work to bring the emissions to the equilibrium with the natural environment. The higher the exergy content, the greater is the use of natural resources and its environmental impact. The environmental indicator WAR measures the prejudice of the emissions for each environmental impact category. The sensitivity of the WAR related to the reduction of the emissions is higher for hazardous pollutants than SCE. On the other hand, SCE quantifies the impact for the use of natural resource of nonhazardous substances. The sensitivity analysis also showed an interesting result in which the reduction of the potential of environmental impact of fugitive emissions has a high value, although their low flow rate.

The set of features of the WAR and SCE are important to quantify the environmental impact of chemical processes, but two or more indicators make difficult the synthesis and analysis tasks. The EPE approach considers both the properties of WAR and SCE in a single

index. This model has two factors: the exergetic factor and the rate factor. The exergetic factor quantifies how much the emissions are far from the equilibrium with the natural environment and this factor is a measure of the impact intensity. The rate factor is given by the index WAR and it is the rate of impact. The product of these two quantities gives an environmental potential in which the sensitivity related to the reduction of the emissions is higher for hazardous and complex molecules. Thus, this indicator also preserves the ability of the metric SCE to assess the environmental potential from depletion of nonhazardous substances.

Capítulo 6

Procedimento para compensação de danos ambientais gerados na indústria química

Supressão de florestas, mortandade de peixes e grandes derramamentos de petróleo são exemplos de danos ambientais que atingem níveis catastróficos. Entretanto, há danos ambientais regulares produzidos diariamente, resultantes das emissões industriais rotineiras. Quando as taxas de emissão dos resíduos industriais ultrapassam a capacidade de suporte dos ecossistemas, o dano ambiental ocorre. Potenciais de impacto ambiental podem ser utilizados para dimensionar os danos ambientais e compor metas para projetos de compensação ambiental.

No artigo que é apresentado neste capítulo, o dano ambiental decorrente de odores de um processo de produção de acetona é avaliado em um estudo de caso. Um procedimento de projeto para compensação ambiental é proposto, compreendendo três etapas: (1) seleção de uma métrica para quantificação de potenciais de impacto ambiental e avaliação do dano ambiental; (2) seleção de uma técnica de prevenção da poluição a ser utilizada no projeto sustentável de processos; (3) formulação e solução de um problema de otimização restrito para satisfazer os critérios de compensação ambiental.

O Potencial Ambiental de Emissões (EPE) é usado para medir o potencial de impacto ambiental dos danos, das condições de linha de base do problema e das condições otimizadas do processo. O impacto ambiental das emissões é minimizado por meio da implementação de um projeto de integração mássica no processo de produção de acetona. A síntese da rede de integração mássica é obtida via solução de um problema de otimização. Ao problema de otimização, é incorporada uma restrição ambiental desenvolvida para garantir o atendimento a critérios de compensação previamente especificados. Os resultados obtidos mostram que é possível satisfazer critérios de compensação ambiental, implementando projetos de processos químicos economicamente viáveis.

PROCEDURE FOR COMPENSATION OF ENVIRONMENTAL DAMAGES FROM CHEMICAL INDUSTRY USING IMPACT INDICATORS

Alencar Heidrich

Marcelo Farenzena

Jorge O. Trierweiler

Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP).

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Abstract. Environmental damages are subject to restoration and compensation, but these practices need of metrics to size the real environmental prejudice. Environmental damage sizing is a non-trivial task, mainly for industrial emissions which often produce no visual damage. In this work, environmental impact potentials are used to measure the environmental damage and to aid approaches for the environmental compensation. Environmental damage from odors of the acetone process is evaluated as case study. The procedure for environmental compensation follows three steps: (1) selection of a metric of environmental impact potential and damage assessment; (2) selection of a pollution prevention technique to aid the process design; (3) formulation and solution of a constrained optimization problem to satisfy environmental compensation criteria. The Environmental Potential of Emissions (EPE) is a metric used to quantify the environmental impact potential of the damage, base line and optimized conditions. Thus, the potential of impact of the industrial emissions is reduced by a mass integration network design. The design problem is solved by non-linear optimization code programming implemented in the GAMS software. Through the case study results, one can show to be possible to satisfy environmental compensation criteria and reach an economic performance above US\$ 4 MM/year.

6.1 Introduction

Catastrophic consequences of environmental impacts motivate concern, but several environmental damages are produced daily from regular industrial emissions. When emission loads exceed the ecosystem supportability, the environmental damage occurs. A practical way to assess this environmental damage is to evaluate concentrations and flow rates of the wastes and compare with the upper bound of regulation standards.

When the habitat is damaged, it is subject to restoration or recovery by remediation techniques. However, the environmental damage that occurred in the past is not recoverable and always must be compensated. In this case, the ecological compensation is the most suitable practice to do. The Habitat Equivalency Analysis (HEA) is a procedure developed to assess the natural resources damage and the size of the compensation (Dunford et al., 2004). The HEA procedure determines the environmental damage and the compensation extension in ecological services units as, for example, habitat area. However, the damaged area is difficult

to measure from regular industrial emissions. Therefore, this kind of environmental damage is usually subject to financial compensation from the economic evaluation of the natural resources.

The economic evaluation of ecological services has been subject of research to assign financial values to natural resources. Economical values for ecological services of different habitats were shown by Costanza et al. (1997; 2014). These values are estimated by a set of methods of environmental evaluation (Bräuer, 2003). Today, methods for evaluation of natural and environmental resources are already standardized according to ABNT NBR 14653-6 (2008), but there is still no consensus about what method is better. Moreover, there is a lot of criticism regarding the use of economic values to compensate environmental damages.

This paper presents a method to overcome the difficulty to quantify the lost ecological services and to size the environmental compensation from industrial emissions. This approach is based on the use of environmental impact indicators. First, an appropriated environmental metric to compute the environmental impact indicator for chemical processes is defined. After, the environmental compensation method is proposed and applied in an acetone process case study. Finally, it is shown that optimization procedures can be used to reach optimal environmental and economic conditions to compensate environmental damages.

6.2 Environmental potential of emissions

In the available literature, several indices have been proposed to quantify environmental impacts (Yang and Shi, 2000). These metrics allow writing environmental models, using potentials of environmental impact (PEI or E). Here, will be used the metric Environmental Potential of Emissions (EPE) proposed by Heidrich et al. (2019) to assess environmental performance of chemical processes.

The EPE is the product of two factors: a factor to perform the hazard of pollutants and another to perform the depletion of the natural resources by these pollutants, given by:

$$E = K_{WAR} \left(\frac{B_W^S}{B_P^S} \right) \quad (6.1)$$

In equation (6.1), the first factor K_{WAR} is given in PEI/h or PEI/year and it is the portion of the environmental impact computed only by the metric Waste Reduction Algorithm (WAR) proposed by Cabezas et al. (1997; 1999). This factor is responsible for assessing the impact of hazardous substances. The second factor is formulated from the metric Standard Chemical Exergy (SCE) proposed by Rosen and Dincer (1999). This factor is given by the dimensionless ratio B_W^S/B_P^S , where B_W^S is the SCE of the emissions and B_P^S is the SCE of all product streams leaving the process, including wastes. This last factor is a measure of the magnitude of the irreversibility of emissions. The irreversibility means the work to return the emissions to the natural reference state, i.e., it means the use of the natural resources to restore the natural reference state.

The EPE given by (6.4) is a non-linear environmental model. In order to write a linear model like others environmental models, we can linearize this function. When this function is applied in optimization problems, linearization also contributes to convexity. In the linear form, the environmental model given by (6.1) can be rewritten, according to:

$$E = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E_r}{\partial w_i} \right) (w_i - w_{r,i}) + E_r \quad (6.2)$$

where $\partial E_r / \partial w_i$, $w_{r,i}$ and E_r are evaluated at a reference operation point.

6.3 Environmental compensation procedure

When the properties of emissions exceed standards limits, the environmental impact of the process is increased by the environmental damage. Then, we can have two types of operational conditions for the process: the base line conditions and the damaged conditions. In the base line conditions, the regular industrial emissions do not exceed standards limits and, under damaged conditions, these limits are exceeded causing environmental damages. Thus, the integral environmental impact of the process subject to an environmental damage can be quantified by:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_D \quad (6.3)$$

where \mathbf{E} is the integral environmental impact of the process, \mathbf{E}_P is the integral environmental impact of the base line process conditions and \mathbf{E}_D is the integral environmental impact increased from the damage process conditions. The integral environmental impact refers to the measure of the environmental impact over a given period.

For environmental compensation purposes, industrial techniques can be implemented to minimize the integral environmental impact of the process. In this case, we have an industrial process subject to compensation and the equation (6.3) can be rewritten according to:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_D - \mathbf{E}_C \quad (6.4)$$

where \mathbf{E}_C is the integral environmental impact decreased by a modified process design. Some techniques have been used in process design to improve the environmental performance of chemical processes. These techniques include the integration of waste treatment and process design, mass and heat integration and process optimization considering the environmental impact (Cano-Ruiz and McRae, 1998). When the industrial process is modified according to the conscious design concept, the integral environmental impact is decreased by a quantity \mathbf{E}_C . From equation (6.7), the environmental compensation occurs when $\mathbf{E}_D \leq \mathbf{E}_C$.

The quantities \mathbf{E}_D and \mathbf{E}_C are defined by:

$$\mathbf{E}_D = \int_0^{\theta_D} \Delta E_D dt \quad (6.5)$$

$$\mathbf{E}_C = \int_0^{\theta_C} \Delta E_C dt \quad (6.6)$$

where ΔE_D is the increase on the potential of environmental impact from damaged conditions, ΔE_C is the decrease on the potential of environmental impact from environmental improvement, θ_D is the period in which damaged conditions persist and θ_C is a specified period for compensation. When ΔE_D and ΔE_C can be assumed constant, then equations (6.5) and (6.6) can be rewritten according to:

$$\mathbf{E}_D = \Delta E_D \theta_D \quad (6.7)$$

$$\mathbf{E}_C = \Delta E_C \theta_C \quad (6.8)$$

The quantities ΔE_D and ΔE_C are computed by:

$$\Delta E_D = E_D - E_S \quad (6.9)$$

$$\Delta E_C = E_P - E_{opt} \quad (6.10)$$

where E_D is the potential of environmental impact for the damaged conditions, E_S is the potential of environmental impact defined by standards, E_P is the potential of environmental impact from base line process conditions and E_{opt} is the potential of environmental impact from modified process conditions achieved by optimization procedures. The definition of the base line process allows writing $E_P \leq E_S$.

The timeline of the potential of environmental impact of a process subject to damage and compensation is shown in Figure 6.1. Here, the values E_P and E_S are equivalent. Following the trend, the environmental damage increases the potential of impact from E_P to E_D . This condition remains for a period θ_D until the restoration, when the base line conditions are achieved by remediation procedures.

The restoration of the environmental impact to E_P by remediation procedures does not compensate the environmental damage, because the ecological services suppressed in the past is not eliminated. Figure 6.1 shows the persistent environmental damage which the size is given by $\Delta E_D \theta_D$. The compensation of the environmental damage is reached reducing the potential of environmental impact from E_P to E_{opt} by process optimization techniques that

consider environmental and economic criteria. This optimized condition remains for a specified period θ_C and the size of the environmental gain is given by $\Delta E_C \theta_C$.

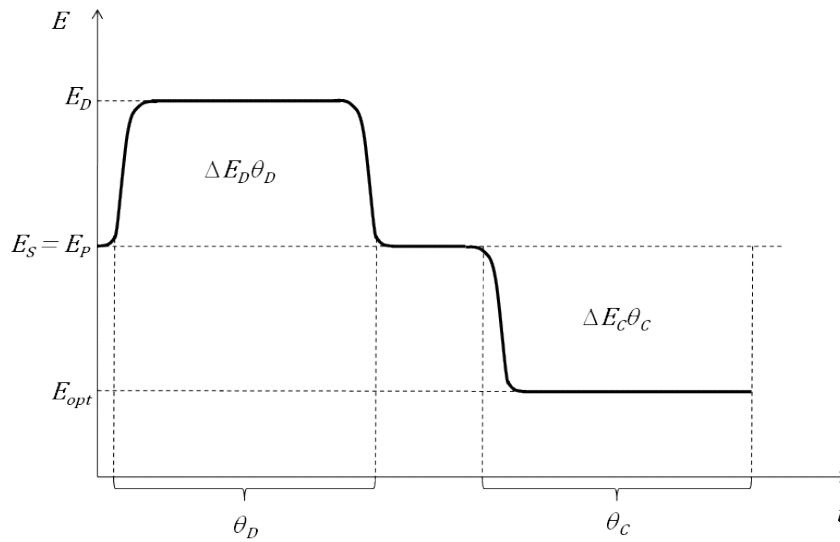


Figure 6.1. Trend of the potential of environmental impact of the process subject to damage and compensation.

The environmental compensation occurs when:

$$\Delta E_C \theta_C \geq \Delta E_D \theta_D \tag{6.11}$$

We can rearrange equations (6.10) and (6.11) write in a single function, g_E , given by:

$$g_E = E_{opt} - E_P + \frac{\theta_D}{\theta_C} \Delta E_D \leq 0 \tag{6.12}$$

The function given by (6.12) explains the performance of the environmental compensation. If the computed value of g_E is less than zero, the process design satisfies compensation criteria, otherwise the designed conditions neither meet nor satisfy environmental targets.

The function g_E has special importance in the optimization problem for the compensation purpose. The process design can be achieved by economic optimization and environmental constraints. In this case, the inequality given by (6.12) is the constraint of the optimization problem to ensure the environmental compensation target. Thus, the optimization problem can be written by:

$$\begin{aligned}
& \max_{u \in DOP} P_E(u) \\
& \text{s. t.} \quad h_P(u) = 0 \\
& \quad \quad g_E(u, \theta_C) \leq 0
\end{aligned} \tag{6.13}$$

where u is the vector of decision variables of the problem, i.e., the new process conditions that satisfy the economic targets and environmental constraints, DOP is the operation domain of the process and the function $h_P(u) = 0$ comprises all equations of the process model. The environmental model g_E is a function of u and θ_C .

The compensation horizon given by θ_C is arbitrary, but this choice must ensure a feasible solution of the problem, i.e., the selected value for θ_C must satisfy the inequality $g_E \leq 0$. If θ_C is large, this work is easier because low efforts are needed to reach values of E_{opt} that satisfy the environmental constraint. Otherwise, for low values of θ_C , can be impossible satisfy the inequality $g_E \leq 0$. On the other hand, θ_C must be as small as possible in the view point of environmental protection, because the lower value of θ_C , the faster is the environmental compensation. Thus, a set of values of θ_C can be inspected so that g_E can be computed. Then, the lower value of θ_C so that $g_E \leq 0$ can be selected. This procedure is implemented by an optimization sub-problem defined by:

$$\begin{aligned}
& \min_{u \in DOP} g_E(u, \Theta_C) \\
& \text{s. t.} \quad h_P(u) = 0
\end{aligned} \tag{6.14}$$

where Θ_C is a vector of θ_C values.

6.4 Acetone process case study

According to previous section, the environmental damage assessment and the respective environmental compensation depend on operational conditions. Damaged and base line conditions must be computed from regular operations of the process. Here, the acetone process is used as a case study to show the procedures for environmental damage assessment. First, the acetone process will be described. Then, the environmental damage will be computed from damage conditions given by odors from regular emissions. Finally, the base-line conditions will be determined. The environmental impact potential will be computed by the metric EPE defined according to equations (6.1) and (6.2).

6.4.1 Acetone process

The acetone production from the isopropyl alcohol (IPA) dehydrogenation is an alternative process very used. In this process, the acetone is manufactured free of byproducts, differently of other technologies as the cumene process. The gas phase reaction occurs at 500°C over Cu or Cu-Zn catalysts. The conversion per pass is 70-80%, but it can reach 98% (Weissermel and Arpel, 1997; Speight, 2002). The endothermic reaction is given by:



The acetone process has been used in process design textbooks (Douglas, 1988; Seider et al., 2003) and as case study for design of sustainable chemical processes (Halim et al., 2011).

The process flowsheet used in the case study of this paper is showed in Figure 6.2. According to this flowsheet, the feed of the process is an azeotropic mixture of 69.3% mol IPA and 30.7% mol water. This stream is mixed with the recycle stream and it is heated at 500°C, which is the reaction temperature. The conversion is set at 85% for IPA in the reactor feed. The reactor effluent is cooled at 25°C to remove H₂ from the product stream. The liquid stream from the flash vessel is sent to the purifying column to remove light ends and bottoms from the acetone product. The bottom stream from the purifying column is sent to the recovery column. The recovery column produces two streams: the recycle stream and the process wastewater.

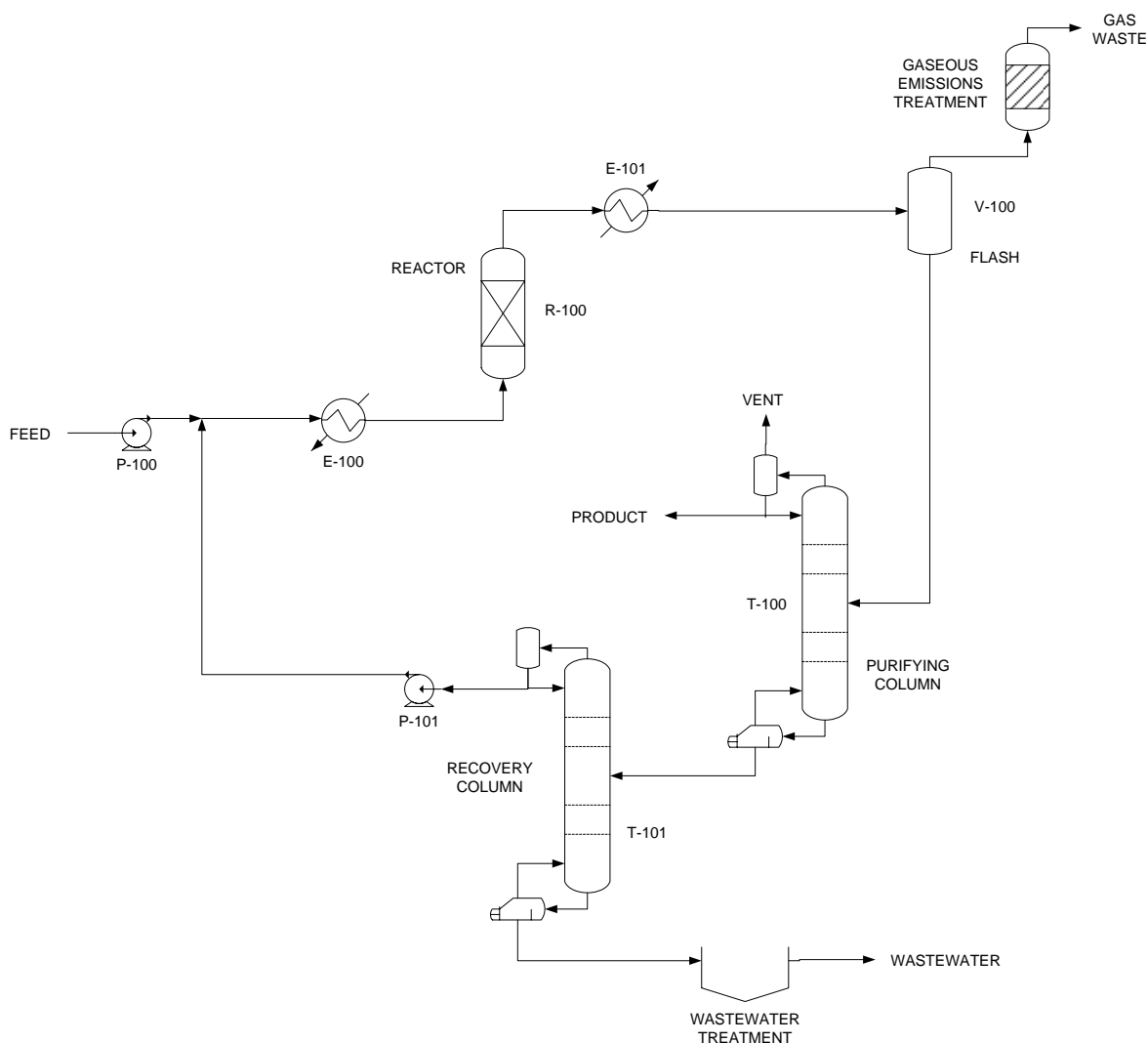


Figure 6.2. Flowsheet of the acetone process case study.

In this work, the industrial emissions of the acetone process were classified in four categories called here by: fixed emissions, fugitive emissions, wastewater, and hot utilities. The fixed emissions are gaseous waste of the flash vessel and light ends of the purifying column. The fugitive emissions are the diffuse emissions of the process. The fugitive emissions are uncontrolled, and they are a consequence of leaks in facilities. The wastewater is produced in the recovery column. The bottom stream from this column withdraws the water excess from the azeotropic mixture and drags an organic fraction to the discharge. The emissions called hot utilities are the combustion gases of the energy supply system.

The process emissions were calculated by process simulation using the HYSYS software. However, these emissions are subject to final treatment techniques to minimize hazard products concentrations. The gaseous emissions are treated by an incineration process. The composition of the treated gas was estimated using an organic compound destruction model for incineration processes (Lehr, 2006). According to this model, the destruction efficiency is given by:

$$\eta_{GW,i} = e^{-k_i \tau_{RC}} \quad (6.16)$$

where $\eta_{GW,i}$ is the residual fraction of the component i , k_i is the kinetic constant of the component i and the τ_{RC} is the residence time in the incineration chamber. In this case study, the considered value of τ_{RC} is 0.1 s. The kinetic constant of the component i is given by Arrhenius equation:

$$k_i = k_{i0} e^{-E_{ia}/RT} \quad (6.17)$$

where k_{i0} is the experimental pre-exponential factor for the component i , E_{ia} is the activation energy for the destruction reaction of the component i , R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. Combining the collision theory with empirical data, the pre-exponential factor and the activation energy can be estimated according to:

$$k_{i0} = \frac{Z_i S_i y_{O_2} P}{R} \quad (6.18)$$

$$E_{ia} = 193020 - 40.45 M_i \quad (6.19)$$

where y_{O_2} is the mole fraction of oxygen in the incinerator, P is the pressure in atm, R is given in atm L/gmol K, the k_{i0} is given in s^{-1} and E_{ia} is given in J/gmol. In this case study, y_{O_2} and P were considered 0.05 and 1.0 atm, respectively. The factors Z_i and S_i are, respectively, the collision rate and steric factors for the component i . These factors are estimated according to:

$$S_i = \frac{16}{M_i} \quad (6.20)$$

$$Z_i = 10^{11} \left(0.5 + \frac{M_i}{32} \right) \quad (6.21)$$

The gas streams of the process are composed by hydrogen and small quantities of IPA and acetone. After incineration, the organic components are converted to CO₂ and water vapour, but a small fraction remains as volatile organic compounds unconverted. For impact assessment purposes, our concern is to quantify the quantities of CO₂ and remaining IPA and acetone. These quantities can be estimated by:

$$w_{G,i} = G_i M_i \eta_{GW,i} \quad (6.22)$$

$$w_{G,CO_2} = 3M_{CO_2} \sum_{i=1}^n G_i (1 - \eta_{GW,i}) \quad (6.23)$$

where $w_{G,i}$ is the mass flow rate of the residual organic compound i , w_{G,CO_2} is the mass flow rate of CO₂ generated by stoichiometric combustion of the organic fraction and M_{CO_2} is the molecular weight of CO₂. In equations (6.22) and (6.23), G_i is the total molar flow rate of organic compounds of the gaseous waste streams of the process.

The wastewater flow rate is the bottom stream of the recovery column and it is obtained from the process simulation. The pollution load of this stream is given by the dragged IPA. Here, it was considered a drag of 0.1% of IPA present in the distillate flow rate of the recovery column. This pollution load is subject to the wastewater treatment and the residual organic load, w_{LO} , is estimated by:

$$w_{LO} = 0.001 R x_{R,IPA} M_{IPA} \eta_{WT} \quad (6.24)$$

where R is the molar flow rate of the recovery column distillate, $x_{R,IPA}$ is the molar fraction of IPA in the recovery column distillate and M_{IPA} is the IPA molecular weight. The parameter η_{WT} is the residual fraction of organic load generated by a treatment pond estimated by (Tchobanoglous and Burton, 1991):

$$\eta_{WT} = \frac{1}{1 + k_w \tau_{RL}} \quad (6.25)$$

where k_w is a kinetic parameter and τ_{RL} is the residence time in the pond. In this case study, the value considered for the kinetic parameter was 0.1 h⁻¹. The pond volume was estimated as 500 m³, resulting a residence time of almost 41.6 d.

The fugitive emissions result from leaks in valves, pumps, compressors, drains and flanges. These emissions are difficult to measure and estimate, especially in preliminary designs. However, some techniques have been proposed to estimate flow rates for fugitive emissions from plant facilities. Some of these methods are based on empirical factors that multiply a process stream flow rate or a stream composition (Smith et al., 2004; Bauer 2003). In other methods, as applied in this work, the fugitive emissions are fixed values given by average factors for traditional component types (Hassim et al., 2010). According to the proposed values by Hassim et al. (2010), the flow rate of the fugitive emissions of each unit operation is showed in Table 6.1. The values computed for the hazardous chemicals given in Table 6.2 were obtained from material balances.

Table 6.1. Flow rates of fugitive emissions for each unit operation.

Fugitive emissions (kg/h)	Pumps	Heat Exchangers	Reactor		Flash			Column			
			Inlet	Outlet	Feed	Top	Bottom	Feed	Top (L)	Top (V)	Bottom
	0.504	0.002	0.059	0.163	0.053	0.021	0.301	0.036	0.405	0.025	0.217

The last type of industrial emission considered in this case study is derived from the energy supply system. Bituminous coal was considered to estimate the gas emissions of CO₂, NO_x, SO₂ and CO. The post treatment emissions were estimated considering the flue gas desulfurization technique (FGD) for SO₂ removal and a combination of the techniques low NO_x burners (LNB), overfire air (OFA) and selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal. The used removal efficiency for FGD and LNB-OFA-SCR was, respectively, 90% and 95%. These values were obtained from the Compilation of Air Pollution Emission Factors published by EPA, a document called AP-42 to estimate emission factors (USEPA, 1995).

The results of the estimation of emissions for hazardous substances of the acetone process are shown in Table 6.2.

Table 6.2. Industrial emissions of hazardous substances estimated for the acetone process case study.

	P-100	E-100	R-100	V-100	T-100	T-101	P-101	Total	Post Treatment
Fixed emissions									
IPA (kg/h)				25.81	0.040			25.85	3.384
Acetone (kg/h)				544.7	4.795			549.5	72.19
CO ₂ (kg/h)									1136
Fugitive emissions									
IPA (kg/h)	0.495	0.002	0.061	0.018	0.153	0.361	0.418	1.508	1.508
Acetone (kg/h)			0.026	0.127	0.423			0.576	0.576
Wastewater									
IPA (kg/h)						0.653		0.653	0.006
Acetone (kg/h)									
Hot utilities									
CO ₂ (kg/h)								2431	2431
NO _x (kg/h)								9.706	0.485
SO ₂ (kg/h)								50.29	5.029
CO (kg/h)								0.221	0.221

6.4.2 Environmental damage assessment

In the acetone process case study, the streams of the fixed emissions, wastewater and hot utilities are submitted to treatment systems before discharging to environment. However, fugitive emissions and volatile organic compounds (VOC) from unconverted fraction of the incineration process are responsible by compound dispersion in the atmosphere and odor perception. When the concentrations of these compounds in the atmosphere exceed the respectively odor threshold values, typical odor is distinguished. The ratio between the concentration of the pollutant i in the atmosphere (x_{pi}) and the odor threshold value (x_{TVi}), r_{oi} , is given by:

$$r_{oi} = \frac{x_{pi}}{x_{TVi}} \quad (6.26)$$

It is a parameter used to give odor units (OU), and when this value is greater than one the odor can be identified in the atmosphere

The ratio r_{oi} can be evaluated by Gaussian dispersion models (Lisboa et al., 2006). In this paper, a dispersion model for continuous emissions from a stationary source will be used to evaluate the pollutant concentration in the atmosphere (Lehr, 2006). This model can be modified to write the ratio r_{oi} as a function of the distance from source emission, x , on centerline of plume dispersion and at soil level, i.e., at coordinates $y = 0$ and $z = 0$, according to:

$$r_{oi} = \frac{1}{x_{TVi}} \left(\frac{w_i}{\pi \sigma_z \sigma_y v} \right) \left(\frac{RT}{P_a M_a} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{h_s}{\sigma_z} \right)^2 \right] \quad (6.27)$$

where v is the wind speed, R is the universal constant of the ideal gases, P_a is the atmospheric pressure, M_a is the molecular weight of the atmospheric air, T is the absolute temperature of the atmosphere and h_s is the effective height of emission. In equation (6.27), the parameters σ_y and σ_z are dispersion coefficients, and they are functions of the distance from source emission x . These coefficients depend on the turbulence conditions of the atmosphere, and they are estimated and based on a set of atmospheric conditions according to the atmospheric stability class (Lehr, 2006). Here, we will evaluate the odor dispersion under conditions as urban zone, wind speed of 2 m/s and strong solar radiation. Thus, the coefficients σ_y and σ_z can be estimated according to:

$$\sigma_y = 0.32x(1 + 0.0004x)^{-1/2} \quad (6.28)$$

$$\sigma_z = 0.24x(1 + 0.0001x)^{-1/2} \quad (6.29)$$

where the units of σ_y and σ_z are given in m.

Temperature and atmospheric pressure were considered 25°C and 1 atm, respectively. Threshold values for IPA and acetone are, respectively, 0.44 ppm and 4.58 ppm (3M Occupational Health and Environmental Safety Division, 2009). It was used an effective height of emission of 10 m. Figure 6.3 shows the r_{oi} versus distance x , for both IPA and acetone, evidencing a large region of perceptible odors of both compounds.

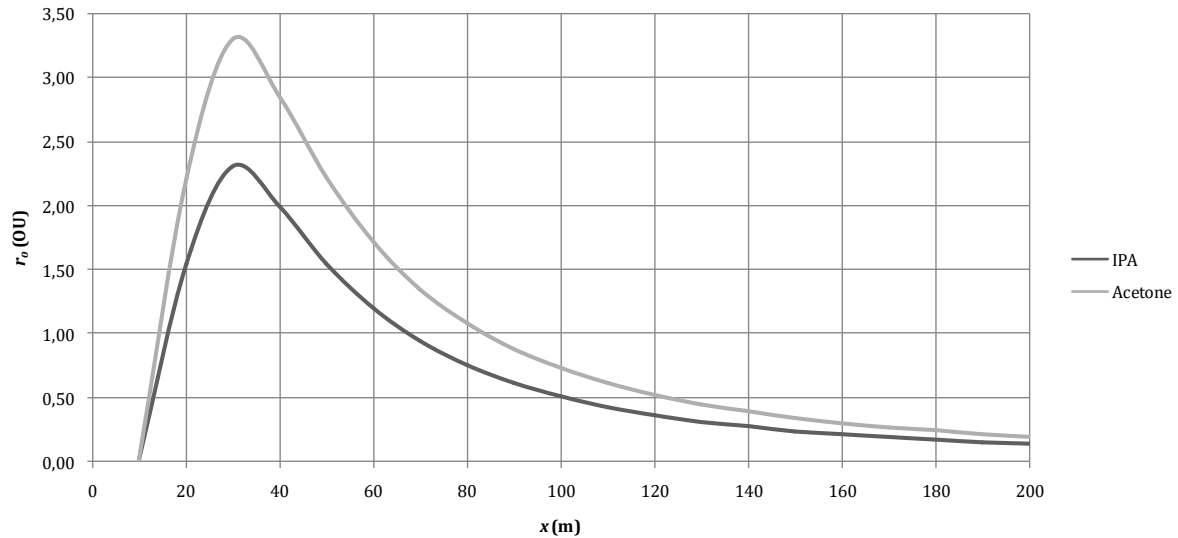


Figure 6.3. Profile of r_{oi} as a function of the source distance for IPA and acetone emissions from the chemical process.

Environmental regulation determines absence of odor off site as standard, therefore it is typical environmental damage of the chemical industry. According to Section 6.3, E_D , E_S and θ_D are used to compute the environmental damage value.

Table 6.3 shows the pollutant flow rates data used in this case study and the respective environmental impact factors WAR and SCE used to compute E_D and E_S . Current emissions are derived from operational conditions with high emissions of IPA and acetone. In standard emissions, the flow rates of IPA and acetone were corrected such as $r_{oi} = 1$ from maximum value given by (6.27). These standard emissions are related to operational conditions without odor generation.

Table 6.3. Pollutants data used to evaluate the environmental damage.

Pollutant	Current emissions kg/h	Standard emissions kg/h	WAR PEI/kg	SCE kJ/kg
IPA	4.898	2.116	0.3392	33398
Acetone	72.77	22.03	0.2199	30833
CO ₂	3567	3567	0.00027	452
NO _x	0.485	0.485	1.671	1209
SO ₂	5.029	5.029	0.1778	4897
CO	0.221	0.221	0.02127	9825
H ₂ O	501.8	501.8		50

In this case study, the period of environmental damage θ_D is 1 year and the operational regime is 8000 h/yr. The EPE is used to determine the potentials of environmental impact E_D and E_S according to equation (6.1). These potentials were determined from WAR and SCE values which are shown in Table 6.3. Table 6.4 shows the results from the EPE calculation procedure. From Table 6.4, we have $E_D = 6.097E+03$ PExI/yr and $E_S = 1.487E+03$ PExI/yr. The difference between these values gives the environmental damage given by $4.610E+03$ PExI ($E_D - E_S$).

Table 6.4. Results of the environmental damage assessment procedure.

	Current emissions			Standard emissions		
	Flowrate kg/h	WAR PEI/yr	SCE kJ/yr	Flowrate kg/h	WAR PEI/yr	SCE kJ/yr
Waste						
IPA	4.898	1.329E+04	1.309E+09	2.116	5.742E+03	5.654E+08
Acetone	72.77	1.280E+05	1.795E+10	22.03	3.876E+04	5.434E+09
CO ₂	3567	7.705E+03	1.290E+10	3567	7.705E+03	1.290E+10
NO _x	0.485	6.483E+03	4.691E+06	0.485	6.483E+03	4.691E+06
SO ₂	5.029	7.153E+03	1.970E+08	5.029	7.153E+03	1.970E+08
CO	0.221	3.761E+01	1.737E+07	0.221	3.761E+01	1.737E+07
H ₂ O	501.8		2.007E+08	501.8		2.007E+08
Final product						
IPA	40.72		1.088E+10	40.72		1.088E+10
Acetone	3347		8.257E+11	3347		8.257E+11
Results						
K_{WAR} (PEI/yr)	1.627E+05			6.588E+04		
B^S_W (kJ/yr)	3.258E+10			1.932E+10		
B^S_P (kJ/yr)	8.691E+11			8.559E+11		
B^S_W / B^S_P (kJ/kJ)	3.748E-02			2.257E-02		
EPE (PExI/yr)	6.097E+03			1.487E+03		

6.4.3 Base line conditions

The value of the environmental damage determines the lower bound for environmental compensation, according to inequality given by (6.12). The next step is to find the base line conditions to compute the E_P . The parameter E_P also is a function of operational conditions and, from the trend shown in Figure 6.1, the E_P value is determined after implementation of corrective tasks to eliminate the environmental damage.

The base line conditions are determined from simulation results after to reduce IPA and acetone emissions to reduce odor perception. The odor control is reached by incineration process adjustment. The incineration process model used to estimate the new gas flow rates to assure the odor control at acceptable levels is the same shown in the section 6.4.1. Table 6.5 shows the base line flow rates for emissions and the respective value of the E_P .

Table 6.5. Emissions and potential of environmental impact for base line conditions of the acetone process.

Base line conditions						
	Flowrate kg/h	WAR PEI/kg	SCE kJ/kg	WAR PEI/h	SCE kJ/h	$\frac{\partial E_P}{\partial w_i}$ PExI/kg
Waste						
IPA	1.957	0.3392	33398	6.638E-01	6.536E+04	8.417E-03
Acetone	10.06	0.2199	30833	2.212E+00	3.102E+05	5.928E-03
CO ₂	3716	0.00027	452	1.003E+00	1.680E+06	2.855E-05
NO _x	0.485	1.671	1209	8.104E-01	5.864E+02	3.308E-02
SO ₂	5.029	0.1778	4897	8.942E-01	2.463E+04	3.764E-03
CO	0.221	0.02127	9825	4.701E-03	2.171E+03	9.248E-04
H ₂ O	501.8		50		2.509E+04	2.568E-06
Final product						
IPA	40.72		33398	1.360E+06		
Acetone	3347		30833	1.032E+08		
Results						
$E_{W,P}$ (PEI/h)	5.589E+00					
$B_{W,P}^S$ (kJ/h)	2.108E+06					
$B_{F,P}^S$ (kJ/h)	1.046E+08					
E_P (PExI/yr)	1.749E+03					

6.5 Pollution prevention design for environmental compensation

Pollution prevention techniques can help to increase the environmental performance of chemical processes. In this section, this concept is used to find alternative solutions to the environmental compensation problem.

Several techniques have been developed to reach pollution prevention goals. We can classify these techniques in three sets:

- I. Process chemistry: atom economy; raw material, catalysts and solvents replacement (Lancaster, 2002);
- II. Process synthesis: reaction systems (Smith 2005); separation and recycle systems (Dimian, 2003; Fonyo et al., 1994; Smith, 2005); process integration (Dunn e Bush, 2001; El-Halwagi, 1997); process intensification (Stankiewicz e Moulijn, 2004);
- III. Engineering best practices: design and facilities recommendations; operational and maintenance procedures (Liu, 1999).

In this case study, 12% of fresh feed is lost as IPA and acetone by flash separation. Furthermore, IPA and acetone have high potential of environmental impact according to Table 6.3. Thus, a process synthesis approach to recover IPA and acetone will be selected as pollution prevention technique. This task is performed by mass integration procedure.

Mass integration can be implemented by mathematical programming procedure. Therefore, a model should be written from the superstructure shown in Figure 6.4 (El-Halwagi, 1997; 2006). From this superstructure, streams leaving sources can be mixed, and they are sent to the mass interception network. In the mass interception network, pollutant rich streams contact with mass separation agents (MSA) through separation unit operations. The MSA can be a fresh feed or a mixture with other streams from the process. Streams leaving mass interception network are sent to sinks. These sinks can be process units or waste treatment operations.

The goal of mathematical programming is to determine the optimal structure of the mass network. The usual objective function is the sum of capital costs and operational costs from separation units and consumption of mass separation agents; otherwise process profit can be also used as objective function. Equality constraints are determined from the process model of the superstructure and unit operations. When the minimizing cost is a consequence of the recovery of raw materials, reduction of environmental impact can be reached. However, the raw material cost is not the best environmental performance indicator. It does not mean that more harmful emissions will be reduced by cost optimization. Thus, the environmental model can have an explicit form in the optimization problem. The potential of environmental impact can be inserted in the problem as inequality constraint (Linninger and Chakraborty, 1999; Nápoles-Rivera et al., 2010) or a second objective function of the multiobjective problem (García e Caballero, 2012).

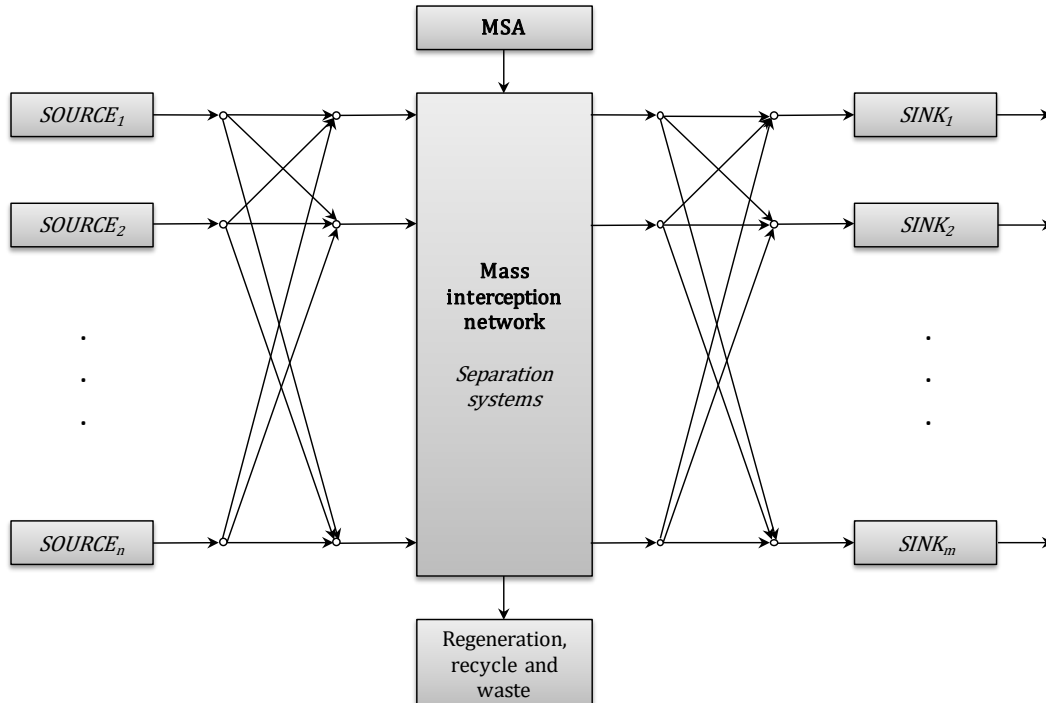


Figure 6.4. Superstructure of the general mass integration network.

In the problem here solved, the compensation term is inserted as a new constraint in the optimization problem, together with the model. The cost function used is based on the superstructure profit.

6.5.1 Superstructure of the mass integration network

For this case study, the superstructure of the mass network is adapted, and it is shown in Figure 6.5. The source is the gas stream, G , from the flash separation. This stream is rich in the main pollutants (IPA and acetone). These pollutants also are raw materials and products, respectively, which could be recovered. The mass interception network is given by an absorption column (A in Figure 6.5) contacting the gas stream and MSA. In this superstructure, MSA can be a mixture of fresh feed, F , freshwater, L , recycle stream, R , and wastewater stream, W .

Freshwater and wastewater streams have high absorption capacity, but IPA available in the fresh feed and recycle streams has higher affinity with acetone. Therefore, a mixture of streams can reduce capital and operational costs. In addition to reducing costs, reuse of process streams reduces the environment impact by wastewater minimizing.

Two streams leave the absorption column, a gas stream and a liquid stream. Gas stream is sent to the gas treatment unit and the liquid stream feeds the purification column. In the superstructure of Figure 6.5, GW is the gas treatment unit, RF is the reactor flash section, PR is the purifying recovery section, LW is the wastewater treatment unit and the R is the cooler of process streams.

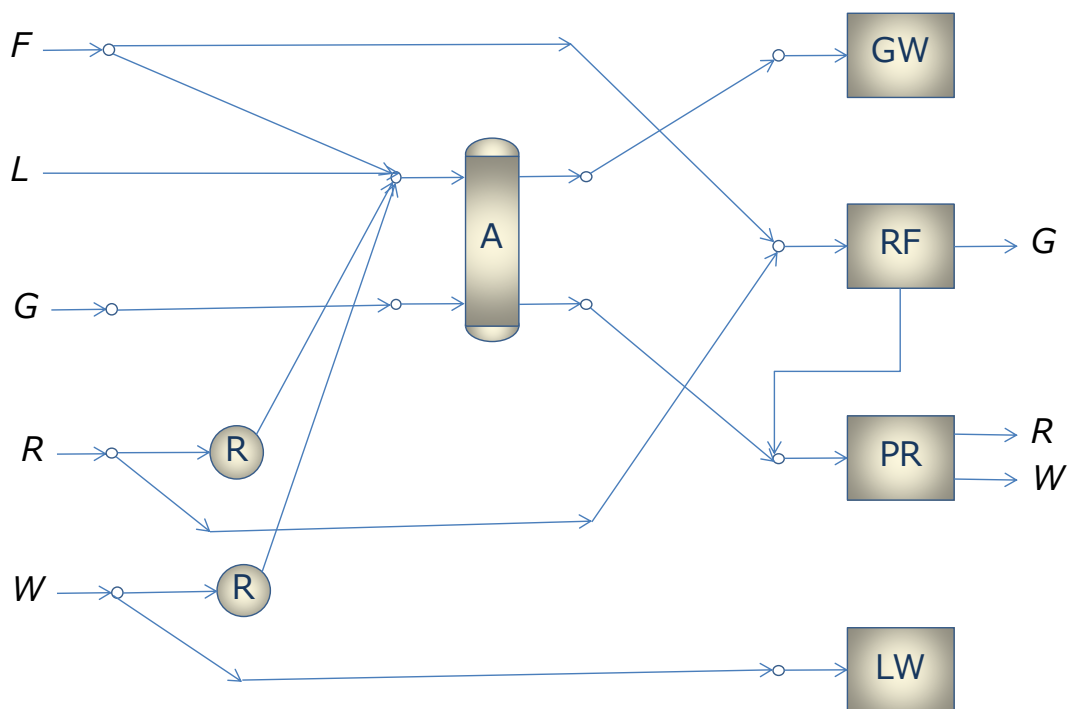


Figure 6.5. Superstructure of the mass integration network of the acetone process.

For the absorption column A, the model is given by a shortcut model:

$$N = \ln \left[1 + \left(\frac{L_0}{m_B G} - 1 \right) \left(\frac{y_B}{y_{W,B}} \right) \right] \frac{1}{\ln(L_0/m_B G)} - 1 \quad (6.30)$$

$$y_{W,A} = (y_A - m_A x_{0,A}) \frac{L_0/m_A G - 1}{(L_0/m_A G)^{N+1} - 1} + m_A x_{0,A} \quad (6.31)$$

where N is the number of theoretical stages of the column, m_A and m_B are equilibrium functions for IPA and acetone, respectively, which are functions of activity coefficients. This simplified model was fitted for several selected operational conditions, using a rigorous model of absorption column from HYSYS simulation, according to Appendix. Empirical values for fitting parameters of m_A and m_B were determined from this procedure. The empirical functions obtained are:

$$m_B = \exp(1.1051 - 5.6867x_{0,A} - 0.2081x_{0,D}) \quad (6.32)$$

$$m_A = \exp(-0.5446 - 3.5916x_{0,A} - 0.9530x_{0,D}) \quad (6.33)$$

In equations from (6.30) to (6.33), the subscripts A , B and D refer to IPA, acetone and water, respectively. The flow rate L_0 is the liquid stream that feeds the column. It is the sum of all possible liquid streams from the superstructure of Figure 6.5. The parameter G is the inlet gas flow rate to the column. The mole fractions of the components are: $x_{0,i}$ in the inlet liquid stream, y_i in the inlet gas stream and $y_{W,i}$ in the outlet gas flow rate, where the subscript i can be A , B or D respectively.

6.5.2 Objective function

The objective function is given by an economic performance function, P_E . This function gives the difference of revenue between optimized and base line conditions. Thus, costs that remain constant need not be considered. The optimization procedure must maximize P_E , whose cost function is given by:

$$P_E = \Delta R_P - (C_S + \Delta C_{HOT} + \Delta C_{COLD} + C_{IA}) \quad (6.34)$$

where ΔR_P is the revenue variation due production increase, C_S is the solvent cost, ΔC_{HOT} is the cost variation of hot utilities, ΔC_{COLD} is the cost variation of cold utilities and C_{IA} is the annualized capital cost due process modifications.

The term ΔR_P is determined by

$$\Delta R_P = C_P (F_{P,opt} - F_{P,bl}) \quad (6.35)$$

where $F_{P,opt}$ is the product stream from optimized conditions and $F_{P,bl}$ is the product stream from base-line conditions. The parameter C_P is the product price.

The solvent cost is given by

$$C_S = C_L L \quad (6.36)$$

where C_L is the price of the freshwater.

The cost variation of hot and cold utilities is written according to

$$\Delta C_{HOT} = C_V \sum_{l=1}^4 \left(\frac{q_l}{F_l} \right) (F_{l,opt} - F_{l,bl}) \quad (6.37)$$

$$\Delta C_{COLD} = C_W \left[\sum_{l=1}^5 \left(\frac{q_l}{F_l} \right) F_{l,opt} - \sum_{l=1}^3 \left(\frac{q_l}{F_l} \right) F_{l,bl} \right] \quad (6.38)$$

where C_V is the specific cost of hot utilities, C_W is the specific cost of cold utilities, q_l is the heat rate supplied or removed from the unit operation l , F_l is the inlet flow rate to the unit operation l and l is the unit operation that requires energy supply or that needs cooling. The subscripts *opt* and *bl* refer to optimized and base line conditions, respectively. Table 6.6 shows the description of the unit operations l and the values of the ratio q_l/F_l . The values of the ratio q_l/F_l were determined from simulation of base line conditions using HYSYS software.

The values of the costs C_P , C_L , C_V and C_W were found in the case study of design methodology for sustainability of chemical processes (Halim et al., 2011). The annualized capital cost is given by

$$C_{IA} = r_a \sum_p C_{I,p} \quad (6.39)$$

where p is the number of new unit operations, $C_{I,p}$ is the installed capital cost of unit operations and the factor r_a is used to give the capital cost on an annualized basis. In this case study, r_a is given by 0.1627. This value was computed from an annual discount rate of 10 % and 10 years of life span of the design. The new unit operations are the absorption column and the wastewater and recycle coolers. The installed capital costs for these are estimated by the following relationships (Douglas, 1988):

$$C_{I,column} = 2.286 \times 10^3 D_C^{1.066} (4N + 5)^{0.802} \quad (6.40)$$

$$C_{I,cooler} = 1.959 \times 10^3 A_C^{0.65} \quad (6.41)$$

where D_C and A_C are the column diameter (ft) and the heat transfer area (ft²), respectively. In these relationships, carbon steel metallurgy and 2011 Chemical Engineer Plant Cost Index were considered (Chemical Engineering Magazine, 2012).

Table 6.6. Specifications and values of the hot utilities cost equation.

<i>l</i>	Unit Operation	q_l / F_l kJ/kgmol
1	Reactor preheater	8.63E+04
2	Reactor	2.61E+04
3	Purifying column reboiler	6.02E+04
4	Recovery column reboiler	3.76E+04
1	Cooler after reactor	5.33E+04
2	Purifying column condenser	5.43E+04
3	Recovery column condenser	3.74E+04
4	Recycle cooler before absorption column	6.82E+03
5	Wastewater cooler before absorption column	6.48E+03

6.5.3 Environmental function

The environmental function is given by g_E according to (6.12). The parameters E_P , θ_D and ΔE_D are constant values. According to Section 6.3, θ_C is an arbitrary parameter, and the effect of the choice of this parameter will be shown in next sections. The function g_E can be written according to:

$$g_E = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E_P}{\partial w_i} \right) w_{opt,i} - 1.749 \times 10^3 + \frac{4.610 \times 10^3}{\theta_C} \quad (6.42) \quad (9)$$

where the values of $\partial E_P / \partial w_i$ are shown in Table 6.5. The variable $w_{opt,i}$ is a function of the process model written from the superstructure.

6.6 Results of the optimization problem

In this case study, the environmental compensation problem is solved by solution of a mass integration optimization problem. The general formulation of the optimization problem is given by equation (6.13). The objective function is the economic potential given by Eq. (6.34). The vector of decision variables u is the set of flow rates of mass integration superstructure and the number of theoretical stages of the absorption column. The process model defines the vector $h_p(u) = 0$. The environmental constraint $g_E(u, \theta_C) \leq 0$ is given by Eq. (6.42). This set of equations defines the main optimization problem.

The arbitrary compensation horizon θ_C must be selected by solving the optimization problem. Thus, the sub-problem given by Eq. (6.14) must be solved. For the acetone process case study, the results of $\min(g_E)$ as function of θ_C are shown in Figure 6.6. The optimization code was written using the GAMS Software v. 24.1.2 and the NLP solver selected was the COUENNE.

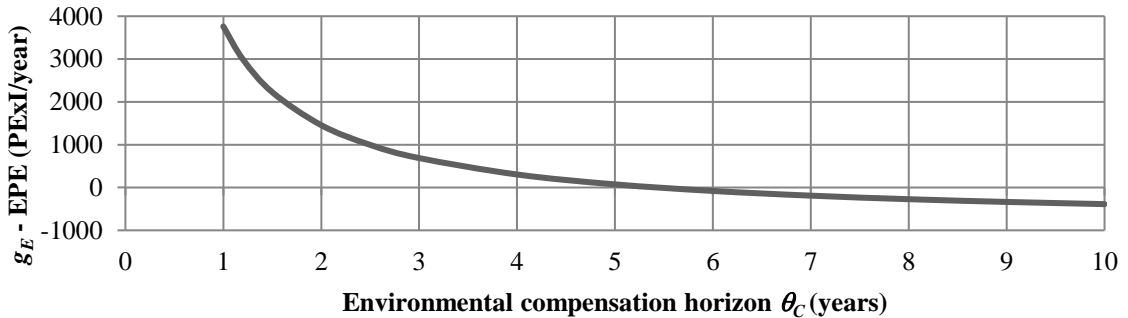


Figure 6.6. Results of $\min(g_E)$ as a function of θ_C .

From Figure 6.6, we have $\min(g_E) \leq 0$ for $\theta_C \geq 5.5$ years. This means that we can find feasible solutions for the optimization problem given by (6.13) for θ_C values selected above 5.5 years. This period means the time horizon which environmental gains compensate the environmental prejudices. For the environmental point of view, this time horizon should be as short as possible for fast environmental compensation.

Here, we used $\theta_C = 6$ years to solve the optimization problem given by (6.13) and the results are shown in Table 6.7. Table 6.7 highlights the main result of the proposed methodology: environmental compensation and economical improvement are achieved for the process. The desired environmental performance is ensured by the environmental constraint $g_E \leq 0$. The negative result of g_E means that the reduction on the potential of environmental impact is enough for the environmental compensation, for a period of 6 years of operation under the design conditions.

Table 6.7. Results of the optimization problem for environmental compensation.

Variable of the problem	Units	Result
Economic performance	US\$/yr	4.414E+06
Environmental performance	PExI/yr	-73.74
Feed rate to reactor	kgmol/h	95.14
Feed rate to column	kgmol/h	4.859
Freshwater	kgmol/h	1.174
Recycle to reactor	kgmol/h	39.89
Recycle to column	kgmol/h	13.07
Wastewater to treatment	kgmol/h	29.16
Wastewater to column	kgmol/h	0.225
Product steam	kgmol/h	70.89
Number of theoretical stages of the column		7.16

The optimized solution gives the stream flow rates of the mass integration network. Small portion of the reactor feed rate feeds the column, and the freshwater is used as low as possible as solvent. The major contribution of the feed column is from the recycle stream portion. Despite the calculated value for the flow rate of wastewater to the column, the low value is negligible for practical purposes.

The new process flowsheet of the optimized design for environmental compensation is shown in Figure 6.7. This new process design allows the recovery of raw materials as IPA and acetone contributing to improvement of economic and environmental performance. This result is possible by the absorption column operation and mass integration network according to the new process flowsheet. Decreasing of the IPA and acetone emissions also allows the environmental impact reduction that ensures the compensation of the environmental damage occurred in the past.

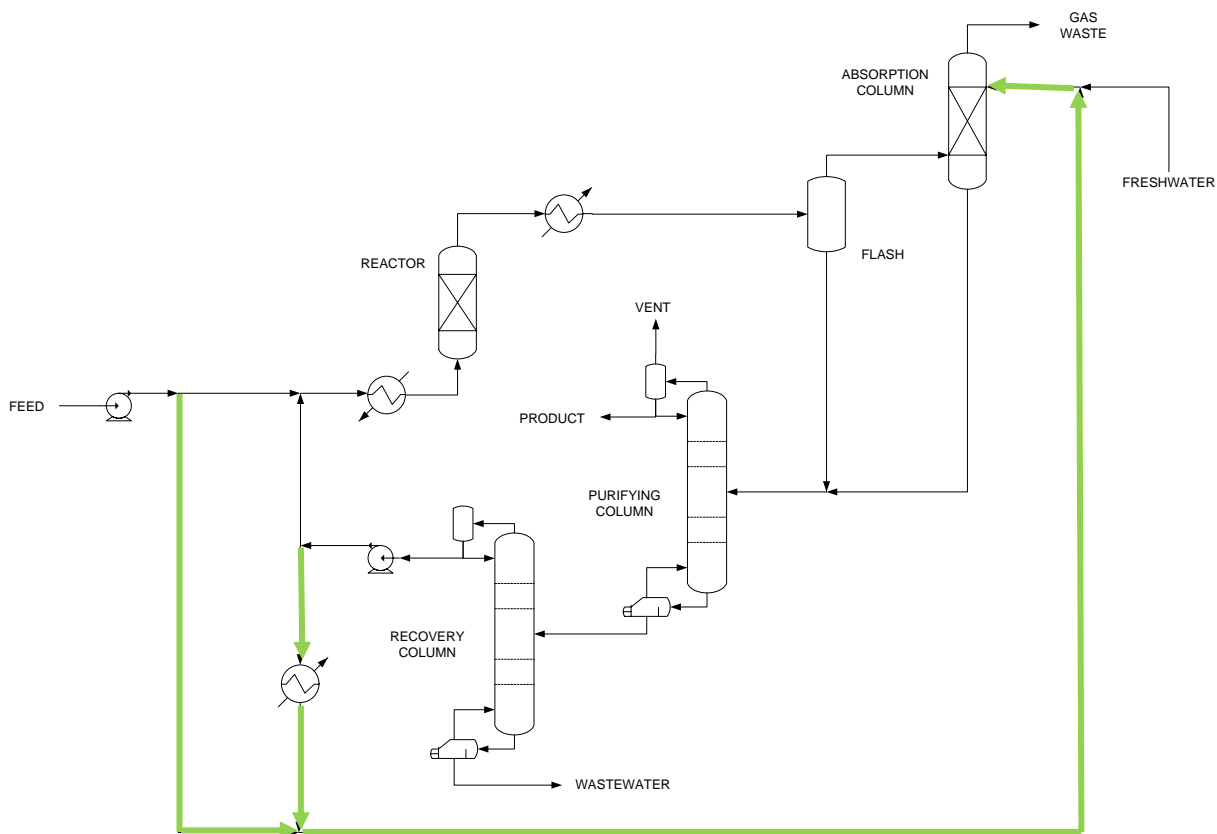


Figure 6.7. Acetone process flowsheet after implementation of the mass integration network, showing the integration streams.

6.7 Conclusions

In this paper, the loss of ecological services from environmental damages is computed by an index of potential of environmental impact. Many metrics to quantify environmental impacts are proposed in the literature. Here, we used the Environmental Potential of Emissions (EPE), proposed to assess environmental performance of chemical processes. The linear model of the EPE was used to aid computational procedures.

It was shown the use of pollution prevention techniques as a possible tool to reduce environmental impacts from industrial processes. The use of these techniques in the process design allows to achieve lower environmental impacts. The reduced environmental potential impact below standards ensures the environmental compensation for the damage over a specified period of operation. This approach was shown in the acetone process case study, where a mass integration network was implemented by an optimization procedure. The environmental criterion for compensation was inserted as a constraint in the optimization problem.

The results showed economic and environmental feasibility by optimization approach. The economic performance of the design was increased satisfying the environmental compensation criterion. From the case study results, we can highlight some features:

- Although the pollution prevention design increases the new facilities costs, the reduction of emissions increases the economic performance from reclamation of raw materials and energy. This feature is suitable for industrial and environmental targets;
- The choice of the time horizon for environmental compensation is a key task for this approach. This choice is arbitrary, but it must be such that the optimization problem has a feasible solution. Also, this value must be the lowest as possible to make faster environmental compensation.

6.8 Appendix – Relationships for absorption unit

A simplified model for an absorption column was used in the constraints of the optimization problem. This model is the Kremser Equation given by (Douglas, 1988):

$$N + 1 = \ln \left[1 + \left(\frac{L}{mG} - 1 \right) \left(\frac{y_{in} - mx_{in}}{y_{out} - mx_{in}} \right) \right] \frac{1}{\ln(L/mG)} \quad (\text{A.1})$$

Where N is the number of theoretical stages of the column, L is the liquid flow rate, G is the gas flow rate, x_{in} is the inlet mole fraction of the component in the liquid phase, y_{in} is the inlet of the mole fraction of the component in the gas phase, y_{out} is the outlet mole fraction of the component in the gas phase and m is the gas liquid equilibrium constant.

The gas liquid equilibrium constant is a function of activity coefficients which are functions of compositions. It was proposed a relationship for m_i given by:

$$\ln m_i = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i \quad (\text{A.2})$$

Where x_i is the mole fraction of the component i in the liquid phase and a_0 and a_i are constants to find.

It was used the HYSYS software to compute the outlet composition of gases for an absorption column. The square error between these values and the values predicted by (A.1) and (A.2) were minimized to find the constants of equation (A.2). The results for IPA and Acetone are shown in Table A.1.

Table A.1. Results of the HYSYS simulation and predicted values (y_c) of outlet gas phase compositions for IPA and Acetone (AC).

HYSYS Simulation				IPA	ACETONE		
$x_{in,H2O}$	$x_{in,IPA}$	$y_{out,IPA}$	$y_{out,AC}$	y_c	Sq.Err	y_c	Sq.Err
0.3070	0.6930	3.1591E-02	2.1142E-05	2.4902E-02	4.4748E-05	1.4779E-12	4.4699E-10
0.4456	0.5544	3.1832E-02	6.5738E-05	2.8718E-02	9.6965E-06	6.0917E-10	4.3213E-09
0.5842	0.4158	3.3536E-02	2.5517E-04	3.1048E-02	6.1899E-06	2.3389E-07	6.4993E-08
0.7228	0.2772	3.6514E-02	1.3458E-03	2.9838E-02	4.4573E-05	7.2985E-05	1.6202E-06
0.8614	0.1386	3.7202E-02	8.6879E-03	2.1506E-02	2.4636E-04	8.7198E-03	1.0158E-09
1.0000	0.0000	3.9091E-05	5.2170E-02	4.3321E-09	1.5278E-09	5.7666E-02	3.0212E-05
0.3070	0.6930	2.7866E-02	7.5124E-09	2.4902E-02	8.7891E-06	5.9046E-15	5.6436E-17
0.4456	0.5544	2.5350E-02	1.5750E-08	2.8718E-02	1.1340E-05	2.5018E-12	2.4799E-16
0.5842	0.4158	2.3777E-02	5.8219E-08	3.1048E-02	5.2865E-05	1.0271E-09	3.2709E-15
0.7228	0.2772	2.3133E-02	5.7790E-07	2.9838E-02	4.4961E-05	3.9041E-07	3.5152E-14
0.8614	0.1386	2.2478E-02	4.2157E-05	2.1506E-02	9.4442E-07	1.1770E-04	5.7070E-09
1.0000	0.0000	3.9544E-07	1.8548E-02	1.8744E-11	1.5636E-13	1.1678E-02	4.7192E-05
0.3070	0.6930	2.7899E-02	2.4399E-10	2.4902E-02	8.9832E-06	2.3210E-16	5.9533E-20
0.4456	0.5544	2.5377E-02	4.8023E-10	2.8718E-02	1.1157E-05	9.9205E-14	2.3052E-19
0.5842	0.4158	2.3790E-02	1.5979E-09	3.1048E-02	5.2685E-05	4.1554E-11	2.4221E-18
0.7228	0.2772	2.3070E-02	1.2886E-08	2.9838E-02	4.5806E-05	1.6605E-08	1.3828E-17
0.8614	0.1386	2.1803E-02	5.1440E-07	2.1506E-02	8.7804E-08	5.8628E-06	2.8605E-11
1.0000	0.0000	8.1722E-10	5.0735E-04	7.5503E-13	6.6662E-19	1.3157E-03	6.5336E-07

The m_i relationships found for IPA and Acetone from data of Table A.1 is given by:

$$m_{AC} = \exp(1.1051 - 5.6867x_{in,IPA} - 0.2081x_{in,H2O}) \quad (\text{A.3})$$

$$m_{IPA} = \exp(-0.5446 - 3.5916x_{in,IPA} - 0.9530x_{in,H2O}) \quad (\text{A.4})$$

Capítulo 7

Projeto ambientalmente consciente de processos químicos baseado na predição de danos ambientais

Técnicas para minimização de resíduos industriais vem sendo gradativamente incorporadas no projeto de processos químicos. A motivação principal para incorporação dessas técnicas no projeto consiste na redução de custos obtida com a economia em matérias-primas e insumos energéticos. Em consequência, benefícios ambientais são alcançados como a redução no consumo de recursos naturais e a minimização de impactos devido à minimização das emissões industriais. O projeto ambientalmente consciente de processos químicos consiste no projeto orientado à obtenção de ganhos ambientais, a partir da implementação de tecnologias de processos benignas do ponto de vista ambiental.

No artigo que é apresentado neste capítulo, propõe-se um método alternativo para o projeto ambientalmente consciente do processo químico. O método fundamenta-se no projeto de compensação de danos ambientais que podem ocorrer ao longo da operação industrial. O desempenho ambiental do projeto é medido por um indicador, o Tempo de Retorno Ambiental (ERT – *Environmental Return Time*). Em analogia ao Tempo de Retorno sobre Investimento (PBT – *Pay Back Time*), o ERT consiste no tempo necessário para recompor a qualidade ambiental suprimida por danos associados à atividade produtiva. O dimensionamento dos danos previstos e da respectiva compensação ambiental é obtido com o emprego do Potencial de Impacto de Emissões (EPE – *Environmental Potential of Emissions*).

Neste artigo, é demonstrada a aplicação do método proposto no projeto conceitual do processo de produção de benzeno via hidrodealquilação de tolueno (processo HDA). A tarefa do projeto preliminar em análise consiste na definição de parâmetros para as variáveis de projeto conversão e fração de purga de gás. O índice ERT é utilizado para orientar a definição de limites aos parâmetros em análise, tais que tornem o projeto viável do ponto de vista ambiental.

Capítulo 8

Conclusões e diretrizes para trabalhos futuros

A incorporação da variável ambiental como uma restrição ou objetivo no projeto e na operação de processos químicos tem ganhado crescente importância. Todavia, danos ambientais são recorrentes, da mesma forma que o desempenho econômico da operação também, não raramente, é deslocado de suas condições ótimas estabelecidas em projeto. A questão central abordada de modo original nesta tese consiste em como aplicar um tratamento sistemático aos danos ambientais decorrentes da operação de processos químicos, empregando os princípios da prevenção da poluição. Este trabalho é desenvolvido nesta tese em quatro capítulos, abordando os seguintes temas: técnicas de prevenção da poluição, métricas ambientais, projeto para compensação ambiental e compensação ambiental preditiva. As conclusões dos trabalhos desenvolvidos em cada um dos capítulos 4, 5, 6 e 7 são apresentadas a seguir e, posteriormente, diretrizes são propostas para trabalhos futuros com a proposta de avançar neste tema.

8.1 Conclusões

A seguir, são apresentadas as contribuições resultantes do trabalho desenvolvido nos capítulos 4, 5, 6 e 7.

8.1.1 Capítulo 4 – Aspectos relevantes do projeto consciente

Neste capítulo, dois aspectos relevantes do projeto ambientalmente consciente de processos químicos foram destacados: a seleção de métricas ambientais e a seleção de técnicas de prevenção da poluição. As métricas ambientais descritas no capítulo 2 de revisão bibliográfica foram submetidas a uma avaliação quanto ao uso para fins de quantificação do impacto ambiental de processos químicos. Para isso, diferentes métricas foram submetidas a uma comparação relativa quanto ao atendimento a objetivos propostos para avaliação do impacto ambiental de projetos de processos químicos. Dentre as métricas consideradas nesta análise comparativa, destacaram-se as métricas descritas pelos modelos WAR, SCE e SPI. A estas métricas, foram atribuídos os escores mais elevados relativos a critérios como menor

subjetividade, capacidade de agregação em um indicador único, abrangência de características ambientais, convexidade para aplicação em problemas de otimização, simplicidade e disponibilidade da base de dados. Estas métricas pré-selecionadas foram utilizadas nos trabalhos subsequentes desta tese.

Quanto às técnicas de prevenção da poluição descritas no capítulo 3 de revisão bibliográfica, estas foram classificadas de acordo com três categorias definidas: grupo I – química verde, grupo II – otimização de processos e grupo III – heurísticas para processos e operações. A categoria de grupo I reuniu técnicas que determinam a química do processo como economia do átomo, seleção de matérias-primas renováveis, seleção de solventes e seleção de catalisadores. Na categoria de grupo II, o critério de agrupamento foi reunir técnicas capazes de auxiliar a síntese de processos, reunindo técnicas como síntese de sistemas de reação, síntese de unidades de separação e reciclo, integração de processos e intensificação de processos. No grupo III, foram incorporadas técnicas relacionadas a boas práticas de engenharia tais como recomendações para detalhamento de projetos, redução de paradas, minimização de emissões fugitivas e procedimentos de manutenção. A classificação proposta para as técnicas de prevenção da poluição estabelece uma sistemática para auxiliar a seleção durante a elaboração de projetos de acordo com a seguinte hierarquia: grupo I na análise preliminar de projetos, grupo II no projeto conceitual de processos e grupo III no detalhamento de projetos.

8.1.2 Capítulo 5 – Potencial ambiental de emissões (EPE)

As métricas WAR, SCE e SPI, pré-selecionadas no capítulo 4, foram consideradas em uma análise de sensibilidade conduzida a partir das emissões industriais do processo de produção de acetona empregado como estudo de caso. Ao serem reduzidas as emissões industriais em 10 %, verificou-se que as métricas WAR e SCE resultaram na minimização sobre os potenciais de impacto ambiental inferior ou superior a 10 %, isto é, apresentaram sensibilidade diferente de 1,0. Já os resultados de sensibilidade obtidos a partir da métrica SPI situaram-se em torno de 1,0. Isto significa que, para o estudo de caso desenvolvido no artigo do capítulo 5, os resultados obtidos com o índice SPI mostraram pouca contribuição para a informação ambiental. Inferência ambiental semelhante poderia ter sido obtida por meio das medidas de vazão das emissões, em consequência do banco de dados muito genérico encontrado para determinação do potencial SPI. Por outro lado, as métricas WAR e SCE geraram resultados ricos em informação ambiental. O potencial de impacto ambiental avaliado por essas métricas depende não só das taxas de emissões, mas cada componente contribui com seu fator ambiental específico para o impacto. Adicionalmente, os valores de sensibilidade obtidos a partir das métricas WAR e SCE foram distintos, demonstrando serem complementares na determinação dos respectivos potenciais de impacto ambiental. O comparativo entre os valores de sensibilidade obtidos para os índices WAR e SCE revelou potenciais maiores para os poluentes perigosos quando empregada a métrica WAR. Por outro lado, o índice SCE mediu o impacto derivado do consumo de recursos naturais para restabelecer o poluente a suas condições de referência encontradas no meio ambiente, independente de sua periculosidade. A análise de sensibilidade também mostrou um interessante resultado, segundo o qual a redução do potencial de impacto ambiental de emissões fugitivas tem valor relevante, apesar da baixa vazão.

O novo índice EPE – *Environmental Potential of Emissions* – foi formulado neste capítulo a partir de uma composição envolvendo os índices WAR e SCE, os quais demonstraram sensibilidade a características ambientais quando aplicados a emissões de um processo químico. Os índices WAR e SCE foram combinados por meio do produto de dois termos: uma taxa de transporte de impacto dado por WAR e um fator de deslocamento das condições de equilíbrio definidas por um estado de referência formulado a partir do índice SCE. Esta formulação foi proposta em analogia aos modelos de fenômenos de transporte, os quais são definidos pelo produto entre uma taxa de transporte e um deslocamento de um referencial de equilíbrio. De acordo com este modelo, o fator determinado a partir do índice WAR é interpretado como a taxa de transporte de impacto e o fator exerético, formulado a partir de SCE, mede o quanto o estado das emissões encontra-se longe da condição de equilíbrio com o ambiente natural de referência. Como resultado, obteve-se o cálculo do potencial de impacto ambiental, agregando diferentes características ambientais capturadas por WAR e SCE, em um único índice. O produto destas duas quantidades gerou um potencial de impacto ambiental, cuja sensibilidade relacionada à redução das emissões é maior para as moléculas perigosas e complexas. Este indicador também preserva a propriedade que permite avaliar o potencial de impacto ambiental de substâncias não perigosas.

A analogia a fenômenos de transporte utilizada neste modelo ambiental aproxima a forma de expressar o potencial de impacto ambiental a um modelo tipicamente usado em processos químicos. A análise de sensibilidade foi aplicada ao índice EPE, demonstrando capacidade em reunir os resultados anteriormente obtidos separadamente para WAR e SCE em um único valor. O EPE é apropriado para avaliar potenciais ambientais de emissões de processos químicos, nos quais as composições das correntes são conhecidas ou podem ser estimadas. O EPE pode ser empregado para formular objetivos de projetos ambientalmente conscientes. Também pode ser utilizado na modelagem de restrições em problemas de otimização. No entanto, o comportamento não linear do índice EPE pode conferir problemas numéricos na obtenção de soluções computacionais.

8.1.3 Capítulo 6 – Procedimento para compensação de danos ambientais gerados na indústria química

O trabalho desenvolvido neste capítulo aborda o dimensionamento e compensação de danos ambientais rotineiros, ocorridos ao longo do período de operação industrial de processos químicos. Os resultados deste trabalho foram obtidos a partir de um estudo de caso de aplicação do método proposto no processo de produção de acetona, também estudado no capítulo 5.

O dano ambiental é consequência da extrapolação de um ou mais limites estabelecidos por órgãos de regulação ambiental para as emissões industriais. Este dano é dimensionado pelo produto entre o desvio das condições limitantes, empregando o índice EPE proposto no capítulo 5, e o tempo em que persiste esta condição operacional. Deste modo, o dano foi expresso neste trabalho em unidades de potencial de impacto ambiental. O método de projeto de compensação ambiental proposto neste trabalho consiste na definição de novas instalações e condições operacionais com o compromisso de reduzir o potencial de impacto ambiental

produzido pelo processo industrial ao longo de um determinado horizonte de tempo. A compensação é alcançada quando o produto entre o ganho com a redução sobre o potencial de impacto ambiental e o horizonte de tempo sob as novas condições operacionais for igual ou superior à medida do dano.

No estudo de caso hipotético apresentado, o dano ambiental foi caracterizado a partir da manutenção de altas taxas de emissões de compostos orgânicos voláteis por um período de 1 ano, provocando percepção de odores no entorno das instalações industriais. O projeto de compensação a este dano foi implementado a partir do método proposto, obedecendo as seguintes etapas: dimensionamento do dano em unidades de potencial de impacto ambiental com o uso do índice EPE; determinação das condições de linha de base, ou seja, condições que restauram a operação normal corrigida, obtendo o respectivo potencial de impacto ambiental associado; determinação do projeto ótimo condicionado à redução sobre o potencial de impacto ambiental, a partir das condições de linha de base, com o compromisso de garantir a respectiva compensação.

O projeto ótimo foi desenvolvido, aplicando técnicas de prevenção da poluição. Foi selecionada a técnica de integração mássica, seguindo classificação e orientação de aplicação em projetos, apresentados no capítulo 4. A utilização de técnicas de prevenção da poluição no projeto garante a redução sobre o potencial de impacto ambiental gerado pelas emissões, condição necessária no projeto de compensação. A rede de integração mássica foi obtida a partir da solução de um problema de otimização, introduzindo uma restrição para compensação ambiental. A restrição para compensação ambiental compreendeu as seguintes características: modelo matemático formulado a partir da condição necessária de compensação, segundo a qual a dimensão do dano é igual ou inferior à dimensão do ganho ambiental; modelo matemático linearizado para o EPE, permitindo escrever uma restrição convexa para o problema de otimização; parâmetro horizonte de tempo de compensação flexível para ajuste da restrição e viabilização da solução numérica do problema computacional.

O desenvolvimento do estudo de caso mostrou ser necessária a solução do problema de otimização em duas etapas. Primeiramente, um sub-problema de otimização foi resolvido com o objetivo de encontrar o menor horizonte de tempo de compensação que torna numericamente viável a compensação ambiental. Com o horizonte de tempo de compensação selecionado (parâmetro arbitrário, porém de baixo valor desejável), o problema de otimização foi resolvido para determinação da rede de integração mássica. Os resultados obtidos permitiram obter uma solução economicamente viável ao projeto de prevenção da poluição, e capaz de atender ao critério de compensação ambiental.

Os resultados obtidos neste capítulo contribuíram com a sistematização de um método de projeto de compensação ambiental aplicável à processos químicos, de acordo com as seguintes regras:

- a) Dimensionar o dano ambiental, expressando-o em unidades de potencial de impacto ambiental;

- b) Especificar as condições de linha de base e calcular o respectivo potencial de impacto ambiental;
- c) Escrever a restrição ambiental do problema de otimização;
- d) Selecionar uma ou mais técnicas de prevenção da poluição aplicáveis;
- e) Escrever o problema de otimização com potencial econômico como função objetivo e restrição ambiental para garantir a compensação;
- f) Resolver sub-problema de otimização a fim de selecionar o horizonte de tempo de compensação;
- g) Resolver o problema completo de otimização, obtendo as novas especificações para instalações e condições operacionais que atendam aos compromissos ambientais e econômicos, de modo a oferecer uma solução sustentável.

Em consequência à aplicação do método proposto para compensação ambiental a danos ocorridos na indústria química, pode-se esperar os seguintes desdobramentos:

- a) O método de compensação ambiental substitui a compensação econômica, cujos métodos aplicáveis encontram dificuldade em mensurar os impactos ambientais derivados do dano;
- b) A compensação ambiental é uma consequência da implementação de novas condições operacionais responsáveis pela redução sobre o impacto ambiental, isto é, o ganho ambiental é percebido no meio-ambiente na medida em que as novas condições do projeto de compensação são colocadas em operação;
- c) As condições determinadas no projeto de compensação ambiental são resultantes de viabilidade tanto ambiental quanto econômica. Ao conferir viabilidade econômica, os projetos de compensação ambiental asseguram sustentabilidade, além de ser estimulada a implementação do projeto ambientalmente consciente na indústria de processos químicos.

8.1.4 Capítulo 7 – Projeto ambientalmente consciente de processos químicos baseado na predição de danos ambientais

O método para projeto de compensação ambiental apresentado no capítulo 6 foi desenvolvido para processos químicos em operação, quando danos ambientais são identificados ao longo do período de campanha. Portanto, trata-se da compensação pós-dano ambiental. No capítulo 7, o trabalho desenvolvido traz o conceito da compensação ambiental preditiva, isto é, o dano ambiental é predito e considerado no método de projeto de novos processos químicos.

O modelo ambiental proposto no capítulo 6 foi rearranjado, proporcionando a definição de dois índices, o Fator de Risco Ambiental (ERF – *Environmental Risk Factor*) e o Tempo de Retorno Ambiental (ERT – *Environmental Return Time*). O índice ERF é um fator que estabelece o incremento relativo do potencial de impacto ambiental do processo químico decorrente do risco predito de ocorrência de danos ambientais. O índice ERT é formulado em função do ERF e do potencial de impacto ambiental obtido a partir do projeto ambientalmente consciente do processo químico. O significado do índice ERT consiste no período no qual as condições estabelecidas em um projeto ambientalmente consciente devem ser mantidas a fim de compensar os danos preditos por unidade de tempo. Em outras palavras, é o tempo relativo de retorno dos serviços ambientais, associado às condições de projeto capazes de compensar os danos estimados. Deste modo, a medida do índice ERT permite classificar condições de projeto de acordo com sua afinidade ambiental, ou seja, quanto menor o valor de ERT, menor o tempo de retorno ambiental associado a danos hipotéticos e, portanto, mais benigno do ponto de vista ambiental é o processo químico.

O emprego do índice ERT na seleção de alternativas de processo foi demonstrado em um estudo de caso baseado no clássico processo de hidrodealquilação de tolueno (HDA), frequentemente empregado na literatura para ilustrar o uso de técnicas do projeto conceitual de processos químicos. A partir deste estudo, foi possível identificar um conjunto de condições de projeto, como a conversão do reator e purga gasosa, com um melhor compromisso ambiental, bem como as condições ambientalmente inviáveis. Esta classificação permite obter uma pré-seleção de alternativas compatíveis com o projeto ambientalmente consciente de processos químicos para uma posterior avaliação econômica.

O método de consideração da variável ambiental no projeto conceitual de processos químicos proposto no capítulo 7 traz três contribuições que merecem ser destacadas:

- a) O método traz um conceito novo quando insere a perspectiva da ocorrência de danos ambientais ao longo do período de operação. As incertezas de projeto em processos que tipicamente operam no limite de suas restrições podem tornar o dano ambiental inerente à operação, de modo que este comportamento passa a não ser ignorado no projeto;
- b) O índice ERT é expresso em unidades de tempo de operação. Esta forma de caracterização de um índice ambiental, além de permitir uma analogia ao índice PBT (*Pay Back Time*), preserva uma linguagem que se assemelha ao diálogo utilizado no gerenciamento de operações industriais. Assim, esta característica é capaz de facilitar o entendimento a respeito da qualidade ambiental de uma determinada alternativa de processo;
- c) Na medida em que condições de projeto são estabelecidas para compensar danos ambientais futuros, o valor de $1/ERT$ corresponde ao período operacional pré-compensado. Em síntese, este valor poderia ser utilizado como crédito de tempo em que um determinado dano ambiental pode ser tolerado para cada período em que forem mantidas as condições operacionais

de projeto. Esta ideia conceitual poderia ser empregada no gerenciamento ambiental de atividades produtivas com a finalidade de fomentar a aplicação de técnicas de projeto ambientalmente consciente na indústria química.

8.1.5 Conclusão geral

Apesar da consideração da variável ambiental no projeto de processos químicos já ser o tema central do projeto ambientalmente consciente, esta tese traz uma nova abordagem a ser considerada: o dano ambiental inerente à atividade industrial. Métodos de projeto de uso corrente na indústria ainda ignoram o dano ambiental como uma ocorrência intrínseca a estratégias convencionais de projetos. Nesta tese, o dano ambiental, inerente a projetos baseados em restrições ambientais, é introduzido sob dois enfoques: o enfoque pós-dano e o enfoque pré-dano.

O enfoque pós-dano se aplica depois que o dano ambiental é constatado, quando a compensação financeira passa a ser uma exigência usual, independentemente de sua viabilidade econômica. A partir dos métodos desenvolvidos nesta tese, é demonstrado que a elaboração de projetos de compensação ambiental obtidos a partir da solução de problemas de otimização pode substituir a compensação financeira. Assim, a compensação, além de resultar em ganhos perceptíveis em compartimentos ambientais afetados, também pode ser economicamente viável.

O enfoque pré-dano se aplica antes que o dano ambiental ocorra. A compreensão de que o dano ambiental é inerente à operação industrial permite quantificá-lo e considerá-lo previamente ainda na fase de projeto conceitual. Neste aspecto, os métodos abordados nesta tese foram formulados de modo a introduzir a compensação prévia. De acordo com esta abordagem, o potencial de impacto ambiental do processo químico é afastado de sua restrição quando em operação normal, fomentando o uso de técnicas de prevenção da poluição.

De modo geral, o par de pilares da sustentabilidade, pilar ambiental-pilar econômico, torna aplicável a operacionalização de soluções ambientalmente conscientes em projetos. Portanto, quando o viés é fortemente ambiental, como em projetos de compensação a danos ambientais, recomenda-se buscar a viabilidade econômica do projeto. Por outro lado, quando o viés é fortemente econômico, como no projeto de novos processos químicos, é importante introduzir a prévia compensação aos danos ambientais. De toda forma, a modelagem matemática do dano ambiental é uma ferramenta que permite ponderar os objetivos de projetos de processos químicos na direção da sustentabilidade.

8.2 Diretrizes para trabalhos futuros

A seguir, são apresentadas algumas diretrizes sugeridas para trabalhos futuros que possam dar prosseguimento aos estudos realizados nesta tese.

Aplicações para o índice EPE. O índice EPE foi formulado a partir de uma analogia com fenômenos de transporte e aplicado em um estudo de caso a partir de um processo selecionado de produção de acetona. Novos estudos podem compreender a aplicação deste

índice em diferentes processos a fim de avaliar suas propriedades e sua abrangência para a caracterização do desempenho ambiental de processos químicos.

Novos índices de desempenho ambiental. Nesta tese, o índice EPE foi proposto a partir da análise de um universo limitado de indicadores ambientais. Uma nova revisão pode ser realizada, considerando novos índices, incluindo índices de efeito final, a fim de propor modificações ao EPE. Também podem ser desenvolvidos estudos com a finalidade de utilizar, na composição do EPE, os indicadores utilizados na ACV em substituição ao índice WAR.

Avaliação de danos ambientais. Aplicar índices ambientais de efeito final para a avaliação de danos ambientais. O objetivo desta linha de estudo consiste em aproximar o dano ocorrido no processo químico de seu impacto final no meio ambiente, aprimorando a avaliação da perda de serviços ambientais.

Compensação de danos ambientais. O método proposto para projetos de compensação ambiental foi aplicado para avaliação e compensação de um dano produzido a partir de um exemplo hipotético de altas taxas de emissões atmosféricas de um processo de produção de acetona. A técnica de prevenção da poluição selecionada no projeto foi a integração mássica, pertencente ao grupo II da classificação proposta nesta tese. Trabalhos futuros nesta direção podem compreender a aplicação do método de projeto de compensação ambiental proposto em novos casos a fim de avaliar sua abrangência e limitações. Estes novos casos podem compreender as seguintes características: processos químicos diferentes; danos ambientais de outras categorias como emissão de efluentes líquidos e geração de resíduos sólidos; utilização de técnicas de prevenção da poluição de todos os grupos I, II e III, de forma individual ou combinada; casos reais, não hipotéticos.

Compensação econômica versus compensação ecológica de danos ambientais. Nesta tese, é proposto um método para compensação ambiental como alternativa à tradicional compensação econômica. Estudos complementares podem ser realizados a fim de comparar os ganhos ecológicos obtidos com a compensação ambiental e com a compensação econômica.

Otimização de processos químicos. A proposição de considerar a variável ambiental no projeto de um processo químico por meio do índice ERT foi aplicada em uma tarefa de classificação de alternativas do projeto conceitual quanto a sua afinidade ambiental. Novos estudos podem empregar o índice ERT na formulação de problemas de otimização multi-objetivo, considerando objetivos econômicos e ambientais no projeto de processos químicos.

Diferentes métodos de otimização. Nesta tese, o índice EPE é empregado na modelagem matemática da função ambiental g_E . Esta função foi linearizada para implementação em problemas de otimização. Trabalhos futuros podem ser desenvolvidos a fim de avaliar diferentes métodos de otimização para considerar o modelo ambiental em sua forma não-linear. Ainda na direção do estudo da aplicação de diferentes métodos de otimização, a solução do problema para compensação ambiental empregada nesta tese, que

cria um sub-problema para definição de θ_C , pode ser reavaliada de modo a obter a solução por meio de um único problema de otimização reformulado.

Análise de sensibilidade para ERT. Estudos diversos podem ser formulados a fim de avaliar as características do índice ERT por meio de análises de sensibilidade em relação aos parâmetros ERF e E_C .

Projeto de estruturas de controle de processos químicos. Desenvolver estudos para propor estruturas de controle de processos químicos que tenham compromisso com o controle ambiental. O índice ERT pode ser empregado como objetivo orientador na seleção de variáveis controladas capazes de minimizar impactos ambientais quando o processo é submetido a distúrbios. Este trabalho enquadra-se em linhas de pesquisa de controle parcial e auto-otimização, empregando critérios ambientais na avaliação de desempenho do controle do processo.

Operabilidade e controle de processos químicos. Desenvolver uma abordagem para o ERT dinâmico. Esta direção de trabalho consiste em propor um método para compensação ambiental *on-line* durante a operação, por meio de estratégias de controle avançado.

Análise de riscos e incertezas em processos químicos. No cálculo do índice ERT aplicado nesta tese, o dano ambiental predito foi considerado conhecido. Trabalhos futuros podem abordar métodos de predição do dano ambiental, considerando técnicas como análise de riscos e dimensionamento de incertezas no projeto.

Gerenciamento ambiental de atividades industriais. Um dos resultados desta tese é o conceito da compensação preditiva de danos ambientais. Trabalhos futuros no campo do gerenciamento ambiental de atividades industriais podem propor uma sistemática de implementação de créditos ambientais determinados por $1/ERT$.

Referências

ACHOUR, M. H.; HAROUN, A. E.; SCHULT, C. J.; GASEM, K. A. M. A new method to assess the environmental risk of a chemical process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n. 8, p. 901-909, 2005.

ANDELKOVIC, B.; KRSTIC, I. Application of Exergetic Analysis in the Risk Analysis of Technological Systems and Environmental Protection. *Facta Universitatis – Working and Living Environmental Protection*, v. 4, n. 1, p. 31-39, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Avaliação de bens – Parte 6: recursos naturais e ambientais, ABNT NBR 14653-6, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura, ABNT NBR ISO 14040, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações, ABNT NBR ISO 14044, 2009.

AYRES, R. U.; AYRES, L. W.; MARTÍNAS, K. Exergy, waste accounting, and life-cycle analysis. *Energy*, v. 23, n. 5, p. 355-363, 1998.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Life cycle assessment and linear programming environmental optimisation of product system. *Computers and Chemical Engineering*, v. 19, Supplement 1, n. 0, p. 229-234, 1995.

_____. Life cycle assessment and multiobjective optimisation. *Journal of Cleaner Production*, v. 7, n. 2, p. 135-143, 1999a.

_____. The application of life cycle assessment to process optimisation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. 10, p. 1509-1526, 1999b

AZAPAGIC, A.; MILLINGTON, A.; COLLETT, A. A Methodology for Integrating Sustainability Considerations into Process Design. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 6, p. 439-452, 2006.

AZAPAGIC, A.; PERDAN, S. Indicators of Sustainable Development for Industry: A General Framework. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 78, n. 4, p. 243-261, 2000.

BALDI, M. G.; GIUSEPPE, G. The second law and the energy use mapping for sustainability planning. *Energy Procedia*, v. 111, p. 730-739, 2017.

BANIMOSTAFA, A.; PAPADOKONSTANTAKIS, S.; HUNGERBÜHLER, K. Evaluation of EHS hazard and sustainability metrics during early process design stages using principal component analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 90, n. 1, p. 8-26, 2012.

BARRET JR., W. M.; VAN BATEN, J.; MARTIN, T. Implementation of the waste reduction (WAR) algorithm utilizing flowsheet monitoring. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 2680-2686, 2011.

BASTIANONI, S. A definition of 'pollution' based on thermodynamic goal functions. *Ecological Modelling*, v. 113, n. 1-3, p. 163-166, 1998.

BAUER, P. E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia, Campinas, SP, 2003.

BOZELL, J. J. Green Chemistry in Practice. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Cap. 14, p. 338-365. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

BRÄUER, I. Money as an indicator: to make use of economic evaluation for biodiversity conservation. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 98, p. 483-491, 2003.

CABEZAS, H.; BARE, J. C.; MALLICK, S. K. Pollution prevention with chemical process simulators: The generalized waste reduction (WAR) algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, Supplement, n. 0, p. S305-S310, 1997.

_____. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm—full version. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. 4-5, p. 623-634, ISSN 0098-1354, 1999.

CANO-RUIZ, J. A.; MCRAE, G. J. Environmentally conscious chemical process design. *Annual Review of Energy and the Environment*, v. 23, n. 1, p. 499-536, 1998

CARDONA, C. A.; MARULANDA, V. F.; YOUNG, D. Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the WAR algorithm. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 24, p. 5839-5845, 2004.

CARVALHO, A.; GANI, R.; MATOS, H. Design of sustainable chemical processes: Systematic retrofit analysis generation and evaluation of alternatives. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 86, n. 5, p. 328-346, 2008.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*, v. 77, n. 4, p. 287-297, 2003.

Chemical Engineering Magazine, April, 2012

CHEN, L.; GAO, Z.; DU, J.; YAO, P. A Simultaneous Optimization Method for the Structure and Composition Differences of a Mass Exchange Network. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 2, p. 254-261, 2007.

CHEN, Q.; FENG, X. A pollution reduction methodology in reactor design. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n. 1, p. 13-21, 2005

_____. Reactor Network Synthesis for Waste Reduction Using Instantaneous Value of Environmental Index. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, n. 1, p. 155-158, 2008.

CLARKE, A. G.; TOMLIN, A. S. *The Atmosphere. Understanding our Environment – An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*, Cap. 2, p. 9-70. Ed. Roy M. Harrison, Royal Society of Chemistry, 1999.

CLIFFORD, A. A. Extraction of Natural Products with Superheated Water. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Cap. 23, p. 524-531. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

COSTANZA, R.; D'ARGE, R.; DE GROOT, R.; FARBER, S.; GRASSO, M.; HANNON, B.; LIMBURG, K.; NAEEM, S.; O'NEIL, R. V.; PARUELO, J.; RASKIN, R. G.; SUTTON, P.; VAN DEN BELT, M. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, v. 387, p. 253-260, 1997.

COSTANZA, R.; DE GROOT, R.; SUTTON, P.; VAN DER PLOEG, S.; ANDERSON, S. J.; KUBISZEWSKI, I.; FARBER, S.; TURNER, R. K. Changes in the global value of ecosystem services. *Global Environmental Change*, v. 26, p. 152-158, 2014.

DANTUS, M. M.; HIGH, K. A. Evaluation of waste minimization alternatives under uncertainty: a multiobjective optimization approach. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. 10, p. 1493-1508, 1999.

DEJANOVIĆ, I.; MATIJAŠEVIĆ, L.; OLUJIĆ, Ž. Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 6, p. 559-580, 2010.

DIMIAN, A. C. *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, Elsevier Science B. V., 2003.

DOUGLAS, J. M. *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill Inc., 1988.

DOUGLAS, J. M. Process synthesis for waste minimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 1, p. 238-243, 1992.

DONG, Y.; HAUSCHILD, M. Z. Indicators for environmental sustainability. *Procedia CIRP*, v. 61, p. 697-702, 2017.

DRIOLI, E.; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification—An overview. *Journal of Membrane Science*, v. 380, n. 1–2, p. 1-8, 9/15/2011.

DUNFORD, R. W.; GINN, T. C.; DESVOUSGES, W. H. The use of habitat equivalency analysis in natural resource damage assessments. *Ecological Economics*, v. 48, p. 49-70, 2004.

DUNN, R. F.; BUSH, G. E. Using process integration technology for CLEANER production. *Journal of Cleaner Production*, v. 9, n. 1, p. 1-23, 2001.

EL-HALWAGI, M. M. *Pollution Prevention through Process Integration – Systematic Design Tools*, Elsevier Science (USA), 1997.

EL-HALWAGI, M. M. *Process Integration*, Elsevier Inc., 2006.

EL-HALWAGI, M. M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of mass exchange networks. *AIChE Journal*, v. 35, n. 8, p. 1233-1244, 1989.

ELLIOTT, A. D.; SOWERBY, B.; CRITTENDEN, B. D. Quantitative environmental impact analysis for clean design. *Computers and Chemical Engineering*, v. 20, n. SUPPL.2, p. S1377-S1382, 1996.

FARBER, S. C.; COSTANZA, R.; WILSON, M. A. Economic and ecological concepts for valuing ecosystem services. *Ecological Economics*, v. 41, p. 375-392, 2002.

FATHI-AFSHAR, S.; YANG, J. C. Designing the optimal structure of the petrochemical industry for minimum cost and least gross toxicity of chemical production. *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 5, p. 781-797, 1985

FINNVEDEN, G.; HAUSCHILD, M. Z.; EKVALL, T.; GUINÉE, J.; HEIJUNGS, R.; HELLWEG, S.; KOEHLER, A.; PENNINGTON, D.; SUH, S. Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 1, p. 1-21, 2009.

FLOUDAS, C. A.; CIRIC, A. R.; GROSSMANN, I. E. Automatic synthesis of optimum heat exchanger network configurations. *AIChE Journal*, v. 32, n. 2, p. 276-290, 1986.

FONYO, Z.; KÜRÜM, S.; RIPPIN, D. W. T. Process development for waste minimization: The retrofitting problem. *Computers and Chemical Engineering*, v. 18, Supplement 1, n. 0, p. S591-S595, 1994.

FRIEDLER, F. Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. *Applied Thermal Engineering*, v. 30, n. 16, p. 2270-2280, 2010.

FUGLESTVEDT, J. S.; SHINE, K. P.; BERNSTEN, T.; COOK, J.; LEE, D. S.; STENKE, A.; SKEJE, R. B.; VELDEERS, G. J. M.; WAITZ, I. A. Transport impacts on atmosphere and climate: metrics. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 4648-4677, 2010.

GARCÍA, N.; CABALLERO, J. A. How to implement environmental considerations in chemical process design: An approach to multiobjective optimization for undergraduate students. *Education for Chemical Engineers*, 2012.

GHANNADZADEH, A.; SADEQZADEH, M. Exergy analysis as a scoping tool for cleaner production of chemicals: a case study of an ethylene production process. *Journal of Cleaner Production*, v. 129, p. 508-520, 2016.

GUINÉE, J.; HEIJUNGS, R. A proposal for the classification of toxic substances within the framework of life cycle assessment of products. *Chemosphere*, v. 26, n. 10, p. 1925-1944, 1993.

GUINÉE, J. B.; HEIJUNGS R.; UDO DE HAES, H. A.; HUPPES, G. Quantitative life cycle assessment of products: 2. Classification, valuation and improvement analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 1, n. 2, p. 81-91, 1993.

GUINÉE, J. B.; UDO DE HAES, H. A.; HUPPES, G. Quantitative life cycle assessment of products: 1: Goal definition and inventory. *Journal of Cleaner Production*, v. 1, n. 1, p. 3-13, 1993.

HALIM, I.; CARVALHO, A.; SIRINIVASAN, R.; MATOS, H. A.; GANI, R. A combined heuristic and indicator-based methodology for design of sustainable chemical process plants. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, n. 8, p. 1343-1358, 2011.

HARMER, M. A. Industrial Processes using Solid Acid Catalysts. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Cap. 6, p. 86-119. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

HARO, P.; OLLERO, P.; TRIPPE, F. Technoeconomic Assessment of Potential Processes for Bio-Ethylene Production. *Fuel Processing Technology*, v. 114, p. 35-48, 2013.

HASSIM, M. H.; PÉREZ, A. L.; HURME, M.. Estimation of chemical concentration due to fugitive emissions during chemical process design. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, n. 3, p. 173-184, 2010.

HEIDRICH, A.; FARENZENA, M.; TRIERWEILER, J. O. Environmentally Conscious Design of Chemical Processes Based on Prediction of Environmental Damage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 4, p. 1650-1657, 2019.

HEINZLE, E.; WEIRICH, D.; BROGLI, F.; HOFFMANN, V. H.; KOLLER, G.; VERDUYN, M. A.; HUNGERBÜHLER, K. Ecological and economic objective functions for screening in integrated development of fine chemical processes. 1. Flexible and expandable framework using indices. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 8, p. 3395-3407, 1998.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons Inc., 1981.

HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J.; VAN DER KOO, H. J. Exergy analysis with a flowsheeting simulator—I. Theory; calculating exergies of material streams. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 20, p. 4693-4700, 1996.

HOCKING, M. B. Handbook of Chemical Technology and Pollution Control, 3^a. Ed., Elsevier Inc., 2005.

HOLDER, J. V. Chemistry and the Environment. Handbook of Green Chemistry and Technology, Cap. 3, p. 28-55. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

HOLLAND, H. L. Biocatalysis. Handbook of Green Chemistry and Technology, Cap. 9, p. 188-205. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

JACHUCK, R. Process Intensification for Green Chemistry. Handbook of Green Chemistry and Technology, Cap. 15, p. 366-371. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

JIA, X.-P.; HAN, F.-Y.; TAN, X.-S. Integrated environmental performance assessment of chemical processes. Computers and Chemical Engineering, v. 29, n. 1, p. 243-247, 2004.

JØRGENSEN, S. E. Exergy and ecology. Ecological Modelling, v. 63, n. 1-4, p. 185-214, 1992.

KHEAWHOM, S.; HIRAO, M. Decision support tools for process design and selection. Computers and Chemical Engineering, v. 26, n. 4-5, p. 747-755, 2002.

KLEMEŠ, J. J.; VARBANOV, P. S.; PIERUCCI, S; HUISINGH, D. Minimising emissions and energy wastage by improved industrial processes and integration of renewable energy. Journal of Cleaner Production, v. 18, n. 9, p. 843-847, 2010.

KROTSCHECK, C.; NARODOSLAWSKY, M. The Sustainable Process Index a new dimension in ecological evaluation. Ecological Engineering, v. 6, n. 4, p. 241-258, 1996.

LANCASTER, M. Principles of Sustainable and Green Chemistry. Handbook of Green Chemistry and Technology, Cap. 2, p. 10-27. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

LEHR, J. Handobook of complex environmental remediation problems. McGraw-Hill, 2006.

LI, C.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Environmental Benign Design of DMC Production Process. Chemical Engineering Research and Design, v. 84, n. 1, p. 1-8, 2006.

LI, C.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; SUZUKI, K. Environmentally conscious design of chemical processes and products: Multi-optimization method. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, n. 2, p. 233-243, 2009.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch design method for heat exchanger networks. *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 5, p. 745-763, 1983.

LINNINGER, A. A.; CHAKRABORTY, A. Synthesis and optimization of waste treatment flowsheets. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. 10, p. 1415-1425, 1999.

LISBOA, H. M.; GUILLOT, J. M.; FANLO, J. L.; LE CLOIREC, P. Dispersion of Odorous Gases in the Atmosphere - Part I: Modeling Approaches to the Phenomenon. *Science of the Total Environment*, v. 361, p. 220-228, 2006.

LIU, D. H. F. Pollution Prevention in Chemical Manufacturing, Cap. 3. *Environmental Engineer's Handbook*, CRC Press LLC, 1999.

LÓPES-FORNIÉS, I.; SIERRA-PÉREZ, J.; BOSCOMONART-RIVES, J.; GABARRELL, X. Metric for measuring the effectiveness of an eco-ideation process. *Journal of Cleaner Production*, v. 162, p. 865-874, 2017.

MANAHAN, S. E. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*, 3^a. Ed., CRC Press LLC, 2003.

MARTIN, K. Green Catalysts for Industry. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Cap. 13, p. 321-337. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

MARTIN, M. RePSIM metric for design of sustainable renewable based fuel and power production processes. *Energy*, v. 114, p. 833-845, 2016.

MORAR, M.; AGACHI, P. S. Review: Important contributions in development and improvement of the heat integration techniques. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, n. 8, p. 1171-1179, 2010.

MORRIS, D. R. Exergy analysis and cumulative exergy consumption of complex chemical processes: The industrial chlor-alkali processes. *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 2, p. 459-465, 1991.

MORRIS, D. R.; SZARGUT, J. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy*, v. 11, n. 8, p. 733-755, 1986.

NÁPOLES-RIVERA, F.; PONCE-ORTEGA, J. M.; EL-HALWAGI, M. M.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. Global optimization of mass and property integration networks with in-plant property interceptors. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 15, p. 4363-4377, 2010.

NARODOSLAWSKY, M.; KROTSCHHECK, C. The sustainable process index (SPI): evaluating processes according to environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, n. 2-3, p. 383-397, 1995.

_____. Integrated ecological optimization of processes with the sustainable process index. *Waste Management*, v. 20, n. 8, p. 599-603, 2000.

NELSON, W. M. *Green Solvents for Chemistry – Perspectives and Practice*, Oxford University Press Inc., 2003.

ORDOUEI, M. H.; ELKAMEL, A.; DUSSEAULT, M. B.; ALHAJRI, I. New sustainability indices for product design employing environmental impact and risk reduction: case study on gasoline blends. *Journal of Cleaner Production*, v. 108, p. 312-320, 2015.

OUATTARA, A.; PIBOULEAU, L.; AZZARO-PANTEL, C.; DOMENECH, S.; BAUDET, P.; YAO, B. Economic and environmental strategies for process design. *Computers and Chemical Engineering*, v. 36, n. 0, p. 174-188, 2012.

PAPOULIAS, S. A.; GROSSMANN, I. E. A structural optimization approach in process synthesis—II: Heat recovery networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 7, n. 6, p. 707-721, 1983.

PETRESCU, L.; CORMOS, C. Waste reduction algorithm applied for environmental impact assessment of coal gasification with carbon capture and storage. *Journal of Cleaner Production*, v. 104, p. 220-235, 2015.

RAMSEY, E.; SUN, Q.; ZHANG, Z.; ZHANG, C.; GOU, W. Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 6, p. 720-726, 2009.

RATKJE, S. K.; DE SWAAN ARONS, J. Denbigh revisited: Reducing lost work in chemical processes. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 10, p. 1551-1560, 1995.

REN, X. Development of environmental performance indicators for textile process and product. *Journal of Cleaner Production*, v. 8, n. 6, p. 473-481, 2000.

RIVERO, R.; GARFIAS, M. Standard chemical exergy of elements updated. *Energy*, v. 31, n. 15, p. 3310-3326, 2006.

ROSEN, M. A.; DINCER, I. Exergy analysis of waste emissions. *International Journal of Energy Research*, v. 23, n. 13, p. 1153-1163, 1999.

ROSENBAUM, R. K.; BACHMANN, T. M.; GOLD, L. S.; HUIJBREGTS, M. A. J.; JOLLIET, O.; JURASKE, R.; KOEHLER, A.; LARSEN, H. F.; MACLEOD, M.; MARGNI, M.; MCKONE, T. E.; PAYET, J.; SCHUHMACHER, M.; VAN DE MEENT, D.; HAUSCHILD, M. Z. USEtox – the UNEP-SETAC Toxicity Model: Recommended Characterisation Factors for Human Toxicity and Freshwater Ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *Int J Life Cycle Assess*, v. 13, p. 532-546, 2008.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. *Product and Process Design Principles – Synthesis, Analysis and Evaluation*, 2^a. Ed., John Wiley & Sons Inc., 2003.

SINGH, A.; LOU, H. H.; YAWS, C. L.; HOPPER, J. R.; PIKE, R. W. Environmental impact assessment of different design schemes of an industrial ecosystem. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 51, n. 2, p. 294-313, 2007.

SMITH, R. *Chemical Process Design and Integration*, John Wiley & Sons Ltd, 2005.

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, n. 2, p. 125-129, 2004.

SONNEMANN, G.; CASTELLS, F.; SCHUMACHER, M. *Integrated Life-Cycle and Risk Assessment for Industrial Processes*, CRC Press LLC, 2003.

SONNEMANN, G. W.; SCHUHMACHER, M.; CASTELLS, F. Framework for the environmental damage assessment of an industrial process chain. *Journal of Hazardous Materials*, v. 77, n. 1–3, p. 91-106, 2000.

SPEIGHT, J. G. (2002). *Chemical and process design handbook*. McGraw-Hill, 2002.

STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J. A. Re-Engineering the Chemical Processing Plant – Process Intensification, Marcel Dekker Inc., 2004.

SUGIYAMA, H.; FISCHER, U.; ANTONIJUAN, E.; HOFFMANN, V. H.; HIRAO, M.; HUNGERBÜHLER, K. How do different process options and evaluation settings affect economic and environmental assessments? A case study on methyl methacrylate (MMA) production processes. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 87, n. 6, p. 361-370, 2009.

SZARGUT, J. International progress in second law analysis. *Energy*, v. 5, n. 8–9, p. 709-718, 1980.

_____. Chemical exergies of the elements. *Applied Energy*, v. 32, n. 4, p. 269-286, 1989.

TANCHOUX, N.; LEITNER, W. Supercritical Carbon Dioxide as an Environmentally Benign Reaction Medium for Chemical Synthesis. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Cap. 21, p. 482-501. Ed. James Clark e Duncan Macquarrie, Blackwell Science Ltd, 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. Wastewater engineering - Treatment, disposal and reuse. Metcal & Eddy, Inc. McGraw-Hill, 1991.

3M Occupational Health and Environment Safety Division. 2010 Respirator Selection Guide. 3M Company, 2009.

TURAN, O. An exergy way to quantify sustainability metrics for a high bypass turbofan engine. *Energy*, v. 86, p. 722-736, 2015.

ULRICH, G. D.; VASUDEVAN, P. T.. Predesign for Pollution Prevention and Control. *CEP Magazine*, p. 53-60, Junho, 2007.

USEPA. Compilation of air pollutant emission factors - Volume I: stationary point and area sources. AP-42, U. S. Environmental Protection Agency, 1995.

WANG, Y.; FENG, X. Exergy analysis involving resource utilization and environmental influence. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, n. 2–7, p. 1243-1246, 2000.

WEISSERMEL, K.; ARPEL, H. Industrial organic chemistry. VCH Publisher, Inc, 1997.

YANG, Y.; SHI, L. Integrating environmental impact minimization into conceptual chemical process design — a process systems engineering review. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, n. 2–7, p. 1409-1419, 2000.

YI, H.; HAU, J. L.; UKIDWE, N. U.; BAKSHI, B. R. Hierarchical Thermodynamic Metrics for Evaluating the Environmental Sustainability of Industrial Processes. *Environmental Progress*, v. 23, n. 4, p. 302-314, 2004.

YOUNG, D.; SHARP, R.; CABEZAS, H. The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics. *Waste Management*, v. 20, n. 8, p. 605-615, 2000.

YOUNG, D. M.; CABEZAS, H. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. 10, p. 1477-1491, 1999.

ZHU, P. An Improved Calculation of the Thermodynamically Based Allocation of Cumulative Exergy Consumption in the Petroleum Distillation Process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, n. 1, p. 104-107, 2008.

ZHU, P.; FENG, X.; SHEN, R. J. An Extension to the Cumulative Exergy Consumption Applied to Environmental Impact Analysis of Industrial Processes. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 83, n. 3, p. 257-261, 2005.