

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDA DAIANE VACLAVIK

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO
DO USO DE ZEÓLITAS NO TRATAMENTO TERCIÁRIO
DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS**

Porto Alegre, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDA DAIANE VACLAVIK

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO
DO USO DE ZEÓLITAS NO TRATAMENTO TERCIÁRIO
DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza.
(Orientadora)

Porto Alegre, 2010.

AGRADECIMENTOS

À professora Michèle Oberson de Souza, pela orientação neste trabalho.

Ao Instituto de Química e seu corpo docente, pelo comprometimento ao ensino e à pesquisa, que fazem deste curso um dos melhores do Brasil.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de acesso ao ensino superior gratuito e de qualidade indiscutivelmente reconhecida.

"Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."

Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)

SUMÁRIO

Relação de abreviaturas	07
Resumo	09
1. Apresentação	10
2. Estado da arte	12
2.1. Legislação Ambiental Brasileira	12
2.1.1 Licenciamento Ambiental no Rio Grande do Sul	13
2.2. Efluentes Líquidos industriais	14
2.2.1. ETE (Estação de Tratamento de Efluentes)	16
2.2.2. Métodos para controle dos parâmetros	17
2.3. Uso de Zeólitas no tratamento de efluentes líquidos	18
2.3.1. Propriedades e características	18
2.3.2. Adsorção	22
2.3.3. Troca iônica	22
2.3.4. Regeneração	23
2.3.5. Caracterização	23
3. Tratamento de efluentes Líquidos - Situação atual	25
3.1. Obrigações perante Legislação Ambiental	25
3.2. Atuação das empresas	28
3.3. Métodos atuais usados para tratamento terciário	30
4. Objetivos	32
5. Proposta tecnológica	33
6. Metodologia	35
6.1. Escala laboratorial	35
6.1.1. Materiais e equipamentos	35
6.1.2. Execução do experimento	38
6.1.3. Obtenção e apresentação dos resultados	39
6.1.3.1. Remoção dos íons	39
6.1.3.2. Isotermas de Adsorção	39
6.1.4. Regeneração	42
6.2. Planta piloto	43
6.2.1. Curva de ruptura	46
7. Discussão dos aspectos abordados	50
7.1. Escolha do processo tecnológico	50
7.2. Simulação para aplicação em uma ETE e avaliação econômica	55

8. Conclusão	58
9. Referências bibliográficas	60
Anexo A.....	65
Anexo B.....	70

RELAÇÃO DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
b	Constante de Langmuir
BET	Brunauer, Emmett e Teller
c	Constante da equação BET
C₀	Concentração inicial do íon na fase aquosa
C_t	Concentração final do íon no tempo t
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMA	Departamento de Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FCC	Fábrica Carioca de Catalisadores
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
K_F	Constante de Freundlich
LI	Licença de Instalação
LO	Licença de Operação
LP	Licença Prévia
m	Massa de adsorvente (zeólita) utilizada
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MINTER	Ministério do Interior
NBR	Norma Brasileira
NTK	Nitrogênio Total Kjeldal

P'	Pressão de equilíbrio (BET)
P_o	Pressão de liquefação (BET)
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente
Q_o	Constantes relacionadas com a capacidade de adsorção (Langmuir)
rpm	Rotações por minuto
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente
SISAUTO	Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos Industriais
SISEPRA	Sistema Estadual de Proteção Ambiental
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SS	Sólidos Suspensos
UV-VIS	Ultravioleta visível
V	Volume da fase aquosa (volume de efluente)
V'	Volume de gás adsorvido (BET)
V_m	Volume de gás adsorvido na primeira camada
WEF	Water Environment Federation
ZA	Zona de Adsorção

RESUMO

Empresas estão diante de uma política ambiental cada vez mais rígida, que estabelece padrões de emissão para os poluentes contidos em seus efluentes líquidos industriais. Com isso, elas têm sido levadas a ajustar os processos produtivos, através da adoção de procedimentos que visam menor geração de rejeitos, e também, a possuírem sistemas de tratamento eficazes dos efluentes gerados. O não atendimento de todos ou de alguns destes parâmetros ainda é uma realidade presenciada em diversas empresas, principalmente naquelas de pequeno e médio porte, com situação financeira mais restrita ou onde ainda não há equipes responsáveis pela gestão ambiental. Visto que a necessidade de desenvolvimento de técnicas de remoção de poluentes em efluentes é uma questão atual, o presente trabalho visa contribuir nessa área, propondo uma solução simples e de fácil realização e aplicação.

Para a adequação de efluentes líquidos industriais aos padrões estabelecidos pela legislação vigente, geralmente se requer o desenvolvimento e a implantação de processos de tratamentos terciários, que irá trazer a remoção mais específica dos contaminantes persistentes. Neste trabalho, a proposta abordada é a remoção de íons contidos em efluentes via processos de adsorção e troca iônica empregando zeólitas. Será abordada, especificamente, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e também de metais pesados (cobalto, cobre, cromo, manganês, zinco, níquel, entre outros). Diversos estudos têm apresentado o potencial das zeólitas no controle de tratamento de efluentes. A alta eficiência de adsorção desses sólidos aluminossilicatos está relacionada com as suas grandes superfícies internas e com as grandes capacidades de troca catiônica. Essas características são, respectivamente, devidas à sua grande porosidade e à presença de cátions “extra-rede” presentes na estrutura do sólido, cátions que compensam as cargas negativas da rede cristalina consequentes da presença de átomos de alumínio.

Neste trabalho proponho uma metodologia experimental de escala de laboratório, que visa desenvolver um estudo para analisar o desempenho das zeólitas na remoção desses poluentes. São propostos materiais zeolíticos comerciais, procedimentos a serem realizados para avaliação da eficiência do tratamento, técnicas para acompanhar a desativação das zeólitas e a regeneração das mesmas. Também é proposta uma metodologia experimental de escala piloto e finalmente, se infere técnica e economicamente sobre a possibilidade real do uso de zeólitas na etapa de tratamento terciário em uma ETE (Estação de Tratamento de Efluentes). Segundo a literatura, os resultados analíticos dos parâmetros físico-químicos de efluentes sintéticos e reais, após o tratamento com zeólitas, demonstram atender os parâmetros exigidos pela legislação ambiental, atingindo altíssimos percentuais de remoção. Logo, este modelo mostra-se compatível para a aplicação pretendida.

Palavras Chave: adsorção, troca-iônica, zeólitas, tratamento terciário de efluentes, metais pesados, nitrogênio, fósforo.

1. APRESENTAÇÃO

A Revolução Industrial, começada na Inglaterra em meados do século XVIII^[1], se consolidou pela substituição das ferramentas manuais pelas máquinas, da força humana pela energia e do modo de produção doméstico pelo sistema fabril. Com a necessidade de mecanização da produção surgiu uma série de invenções, tais como o motor a vapor, o que possibilitou um aumento da produtividade. Existiu também o que muitos chamam de Segunda Revolução Industrial, iniciada na segunda metade do século XIX, caracterizada por inúmeros avanços e aperfeiçoamentos científico-tecnológicos nos setores da indústria química, da eletrônica, de comunicações, de informática, etc. Foi um marco que revolucionou tanto as relações sociais quanto as bases técnicas das atividades, e a partir daí podem ser destacados elementos marcantes de transformação profunda na vida dos homens entre si e com o meio ambiente^[2].

Sabemos que a importância da atividade industrial é indiscutível e inevitável, ela teve um caráter essencial na evolução da sociedade moderna e até hoje é a grande responsável pelo desenvolvimento de países, estados e cidades. Porém, o aumento extremamente acelerado da atividade industrial nestes últimos séculos fez surgir inúmeros problemas ambientais, tais como a poluição do ar, da água e do solo, que estão se tornando cada vez mais críticos e frequentes. A indústria química, por sua vez, tem uma grande participação nos dias atuais, pois disponibiliza inúmeros produtos fundamentais à humanidade. Mas, juntamente com a produção industrial, surgem inconvenientes: a geração de resíduos, efluentes, materiais particulados e gases, e estes, quando não dispostos e tratados de maneira correta, são os responsáveis por causar impactos negativos ao meio ambiente. Há muitos outros setores industriais com grande potencial poluidor, como exemplo: metalúrgico, celulósico, gráfico, alimentício, siderúrgico, petroquímico, entre outros.

A preocupação com a questão ambiental pode ser claramente observada nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, que elaboram legislações e normas, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, para que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente^[3]. Isto é assunto de interesse público em todo o mundo e atualmente o grande desafio é promover o desenvolvimento sustentável, ou seja, aprimorando esse desenvolvimento de processos ou minimizando a emissão de contaminantes e realizando seu tratamento correto. O principal fator que induz as indústrias a adotarem soluções para os problemas relativos ao meio ambiente é a regulamentação ambiental. As empresas já têm consciência da importância desta variável sobre sua competitividade, na melhoria da imagem perante os seus clientes e também como uma diferenciação em relação aos seus concorrentes. A certificação voluntária das empresas brasileiras, através das normas da série ISO 14000 é outro indicador de que elas estão mais atentas em relação às questões de gestão ambiental^[4]. As empresas buscam esta certificação para atestar a sua responsabilidade ambiental no desenvolvimento de suas atividades. Mas em uma consulta ao sítio eletrônico do

INMETRO, que é o organismo credenciador oficial do Estado Brasileiro, verificou-se que o total de unidades de negócios (áreas com localização física constituída, identificada, contendo recursos e instalações específicos para a realização de uma determinada atividade econômica) que possuem certificações válidas da ISO 14001:2004 (a norma mais conhecida entre todas as normas da série 14000) é de apenas 314^[5], o que representa uma quantidade muito pequena de empresas. É claro que a adoção da norma vem se tornando cada vez mais importante como um instrumento de competitividade das empresas, já que as que implantam sistemas de gestão ambiental tendem a apresentar maiores chances de conquistar mercados onde as questões ambientais são ou estão se tornando relevantes, como é o caso da produção de mercadorias através de processos, matérias-primas e insumos cada vez melhores sob o ponto de vista ecológico. Além disto, a certificação ISO 14001 evidencia a todas as partes interessadas que a organização está comprometida com a melhoria contínua de seu desempenho ambiental^[6]. Os esforços institucionais, os custos envolvidos e os resultados dependem das especificidades de cada empresa, mas, todas salientam os benefícios resultantes da certificação. Além dos benefícios financeiros, outros benefícios que possuem relação direta com o meio ambiente são observados: adequação à legislação e ampliação da consciência ambiental^[7].

A legislação ambiental é algo que deve ser obrigatoriamente cumprida pelo setor produtivo, e cabe aos órgãos responsáveis pelo licenciamento ambiental a tarefa de supervisionar e exigir documentações às indústrias quanto à disposição e destino dos rejeitos provenientes da atividade industrial, sendo um deles, os efluentes líquidos. Tratando-se deste, os mesmos não podem ser lançados de forma bruta ao retornarem ao meio ambiente e por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar esta geração de efluentes e de avaliar seus impactos. A quantidade e a concentração dos efluentes líquidos oriundos de indústrias variam dentro de certos limites, dependendo dos processos industriais empregados e dos métodos de controle de despejos. Empresas que possuem uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) visam tratar os efluentes líquidos gerados para devolvê-los ao meio ambiente, obedecendo às resoluções que dispõem as condições e os parâmetros padrões de emissão dos mesmos de acordo com as suas atividades. Mas é sabido que empresas ainda hoje apresentam dificuldades em atender estes parâmetros, geralmente por não disponibilizar de infraestrutura, competência e de recursos econômicos necessários. Esta adequação aos padrões de emissão dos efluentes líquidos industriais às vezes requer o desenvolvimento e implantação de processos de tratamentos auxiliares, para assim proporcionar uma remoção mais específica de contaminantes.

Este trabalho irá realizar um estudo propondo o uso de zeólitas na etapa de tratamento terciário em uma ETE, visando que o efluente tratado por elas se adeque aos parâmetros de emissão exigidos pelas resoluções ambientais, principalmente em relação a metais pesados e nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Desejo mostrar o potencial que as zeólitas possuem para realizar esses processos de purificação do efluente, por sua grande capacidade de trocadora iônica e de adsorção.

2. ESTADO DA ARTE

A revisão bibliográfica a seguir aborda o histórico da Legislação Ambiental Brasileira, uma breve apresentação sobre as características dos efluentes industriais e versa também sobre o material que é foco deste projeto tecnológico, as zeólitas e suas características.

2.1. Legislação Ambiental Brasileira

A Legislação Ambiental Brasileira divide-se em dois momentos bem distintos: antes e depois de 1981. Antes de 1981, o Brasil possuía alguns marcos legais, como o Código das Águas (1934), a Lei de Fauna (1967) e o Código Florestal (1965). Foi na década de 60 que apareceram as primeiras preocupações referentes à utilização dos recursos naturais de forma equilibrada, pela compreensão que se atingiu de que tais recursos só se transformariam em riquezas se explorados de forma racional e de que se deveria dar múltiplos usos a esses recursos, de tal forma que sua exploração para uma determinada finalidade, não impedisse sua exploração para outros fins, nem viesse em detrimento da saúde da população e de sua qualidade de vida^[8]. Nesta época também eram havidas como "poluição", para todos os efeitos, as emissões das indústrias que não estivessem de acordo com os padrões estabelecidos por leis e normas técnicas. Nessa época, sob o pressuposto de que toda a atividade produtiva causa um certo impacto ao meio ambiente, eram plenamente toleradas as emissões poluentes que atendessem a determinados parâmetros. Mas uma Lei criada em 1981 introduziu uma diferença conceitual que serviu como um divisor de águas: não há mais dano ambiental a salvo da respectiva reparação; a rigor, não há mais emissão poluente tolerada. A nova legislação baseia-se na idéia de que mesmo o resíduo poluente, tolerado pelos padrões estabelecidos, poderá causar um dano ambiental e, portanto, sujeitar o causador do dano ao pagamento de indenização. É o conceito da responsabilidade objetiva, ou do risco da atividade, segundo o qual os danos não podem ser partilhados com a comunidade^[9].

A Lei citada acima é a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente e criou o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de agosto de 1990, com alterações no Decreto nº 3.942 de 2001. Constituem o SISNAMA: os órgãos e entidades da União, dos Estados, do Distrito Federal, dos Territórios e dos Municípios, e as fundações instituídas pelo Poder Público, responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental. É a esse sistema de órgãos que é destinado atribuir eficácia à legislação ambiental. O SISNAMA é composto de uma série de órgãos que segue a hierarquia, da Presidência da República até o município. São eles: o órgão superior, o consultivo e deliberativo, o central, o executor, os seccionais e os locais^[10]. O órgão colegiado de caráter consultivo e deliberativo do SISNAMA é o CONAMA. O CONAMA já esteve vinculado ao antigo Ministério do Interior - MINTER, à Secretaria Especial de Meio Ambiente da Presidência da República – SEMA/PR e ao próprio Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, antes de ser vinculado ao Ministério do Meio

Ambiente, criado pela Lei nº 8.490, de 19 de novembro de 1992. O CONAMA constitui uma importante instância de participação social e de cooperação entre governo e sociedade, propiciando o debate de temas ambientais relevantes entre representantes da União, dos estados e municípios, da iniciativa privada e de organizações da Sociedade Civil^[11].

Um dos principais atos do CONAMA são as Resoluções. Elas são criadas quando se tratar de deliberação vinculada a diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais^[12]. São as resoluções do CONAMA que dão base as legislações ambientais.

A legislação ambiental brasileira é uma das mais completas do mundo, mas, somente se fielmente cumprida e observada, tem potencial para garantir a preservação do imensurável patrimônio ambiental do país.

2.1.1. Licenciamento Ambiental no Rio Grande do Sul

O licenciamento é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido pela lei Federal nº 6938, de 31/08/81 (a Lei da Política Nacional do Meio Ambiente). Em 1997, a Resolução nº 237 do CONAMA definiu as competências da União, Estados e Municípios e determinou que o licenciamento deva ser sempre feito em um único nível de competência. Sendo assim, o licenciamento ambiental é o procedimento administrativo realizado pelo órgão ambiental competente, que pode ser federal, estadual ou municipal, para licenciar a localização, instalação, ampliação, modificação e operação de atividades e empreendimentos que utilizam recursos naturais, consideradas efetivas ou potencialmente poluidoras ou daquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental^[13].

A licença ambiental é o documento, com prazo de validade definido, em que o órgão ambiental estabelece regras, condições, restrições e medidas de controle ambiental a serem seguidas por sua empresa. Entre as principais características avaliadas no processo podemos ressaltar: o potencial de geração de líquidos poluentes (despejos e efluentes), resíduos sólidos, emissões atmosféricas, ruídos e o potencial de riscos de explosões e de incêndios. Ao receber a Licença Ambiental, o empreendedor assume os compromissos para a manutenção da qualidade ambiental do local em que se instala^[14].

Todo empreendimento listado no Anexo I da Resolução CONAMA nº 237/97 é obrigado a ter licença ambiental. Assim, é necessário conferir se a atividade é passível de licenciamento de acordo com a relação de empreendimentos estabelecidos nesta referida Resolução. No Rio Grande do Sul é função primordial da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler, FEPAM, licenciar os empreendimentos que possam alterar a qualidade ambiental do nosso Estado. A FEPAM desde 1999 é vinculada à Secretaria Estadual do Meio Ambiente - SEMA. Instituída pela Lei nº 9.077 de 4 de junho de 1990 e implantada em 4 de dezembro de 1991, a FEPAM tem suas origens na Coordenadoria do Controle do Equilíbrio Ecológico do Rio Grande do Sul (criada na década de 70) e no antigo Departamento de Meio Ambiente - DMA - da Secretaria de Saúde e Meio Ambiente (hoje, Secretaria Estadual da Saúde). É um dos órgãos executivos do Sistema Estadual de Proteção Ambiental (SISEPRA, Lei nº 10.330 de 27/12/94), que a partir de 1999 passou a ser coordenado pela

SEMA (Lei nº 11.362 de 29/07/99). O SISEPRA prevê a ação integrada dos órgãos ambientais do Estado em articulação com o trabalho dos Municípios^[15]. O Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) possui caráter deliberativo e normativo, responsável pela aprovação e acompanhamento da implementação da Política Estadual do Meio Ambiente, bem como dos demais planos afetos à área.

O processo de licenciamento ambiental é constituído de três tipos de licenças. Cada uma é exigida em uma etapa específica do licenciamento. São etapas do licenciamento ambiental:

- Licença Prévia (LP) - Licença que deve ser solicitada na fase de planejamento da implantação, alteração ou ampliação do empreendimento. Aprova a viabilidade ambiental do empreendimento, não autorizando o início das obras.

- Licença Instalação (LI) - Licença que aprova os projetos. É a licença que autoriza o início da obra/empreendimento. É concedida depois de atendidas as condições da Licença Prévia.

- Licença de Operação (LO) - Licença que autoriza o início do funcionamento do empreendimento/obra. É concedida depois de atendidas a condição da Licença de Instalação.

Várias são as exigências ambientais que constam na Licença de Operação concedida. A Licença de Operação apresenta a validade do documento, condições e restrições quanto ao empreendimento, quanto à preservação e conservação ambiental, quanto aos Efluentes Líquidos, quanto às Emissões Atmosféricas, quanto aos Resíduos Sólidos, entre outras observações. Um exemplo de Licença de Operação (LO) de uma indústria localizada em Porto Alegre/RS está presente no Anexo A deste trabalho.

2.2. Efluentes líquidos industriais

Efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico^[16]. As características físicas, químicas e biológicas dos efluentes líquidos industriais variam muito com tipo de indústria, são inerentes à composição das matérias primas, às águas de abastecimento, ao processo industrial, ao período de operação, etc. Com isso, o efluente líquido pode ter várias características: ser solúvel, possuir sólidos em suspensão, possuir ou não coloração, ter poluentes orgânicos ou inorgânicos, ter temperatura baixa ou elevada^[17]. Os parâmetros mais comuns que devem ser monitorados em efluentes são discutidos abaixo^[18,19]:

Temperatura: a temperatura desempenha um papel principal de controle no meio aquático, influenciando uma série de variáveis físico-químicas, entre elas as velocidades de reações químicas e bioquímicas.

Cor aparente: cor causada pela presença de matéria em suspensão e de sólidos dissolvidos, principalmente em estado coloidal orgânico e inorgânico.

pH (potencial hidrogeniônico): essa grandeza caracteriza a acidez, neutralidade ou alcalinidade do efluente.

Teor de metais: os resíduos que contêm altas concentrações de metais pesados exigem cuidados especiais, devido ao seu nível de periculosidade quanto à contaminação de lençóis freáticos e cursos d'água e, também, quanto aos males que causa ao ser humano e às outras formas de vida. A maioria destes elementos nomeados como metais pesados são reconhecidamente tóxicos e responsáveis por inúmeras enfermidades, existindo evidências concretas que mostram que muitos destes metais são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos. A classificação de metais pesados inclui alguns elementos essenciais ao seres vivos (sendo micronutrientes fundamentais, porém requeridos em baixas concentrações) como cobre, manganês, zinco, cobalto, molibdênio e inclui também elementos não essenciais (tóxicos e prejudiciais a qualquer organismo vivo) como cádmio, chumbo, mercúrio, arsênio e titânio.

Fósforo Total: o fósforo é considerado um nutriente essencial, porém em excesso causa a eutrofização, que provoca um aumento excessivo de algas, o que por sua vez, pode levar a uma diminuição do oxigênio dissolvido provocando a morte de seres vivos (como peixes) e consequente decomposição de muitos organismos. Fósforo total é o somatório das formas disponíveis, é o P_{inorg} (formas de fosfato, radicais PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$) + P_{org} (associado à biomassa, fósforo que compõe moléculas orgânicas).

NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl): é o somatório do NH_4^+ (nitrogênio amoniacal) e N_{org} (nitrogênio orgânico), sendo que o primeiro indica contaminação recente e o segundo compostos com nitrogênio. O nitrogênio é um nutriente essencial a todas as formas de vida, embora em excesso é tóxico para os organismos vivos. A presença excessiva deste nutriente no meio ambiente proporciona distorções no ciclo natural do elemento na natureza, produzindo alterações ambientais tais como o fenômeno de eutrofização em águas superficiais. Além disso, o nitrogênio amoniacal pode ocasionar danos em sistemas industriais de água devido a problemas de corrosão e crescimento biológico.

Nitrogênio Total: indica o somatório de todas as formas nitrogenadas (NH_4^+ , N_{org} , NO^{2-} e NO^{3-}).

DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio): quantidade de oxigênio necessária para que os microorganismos biodegradem a matéria orgânica.

DQO (Demanda Química de Oxigênio): avalia os efluentes em termos da quantidade total de oxigênio necessária para oxidar quimicamente toda a matéria orgânica.

Sólidos sedimentáveis: é a quantidade de material que sedimenta ou flutua sob determinadas condições (quando o sistema está em repouso).

Sólidos suspensos (SS): corresponde à fração de sólidos que fica retida em filtro padrão, geralmente corresponde ao material suspenso orgânico, inorgânico e coloidal não dissolvido.

Óleos e graxas: são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. A presença de material graxo nos corpos hídricos, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

2.2.1. ETE (Estação de tratamento de efluentes)

Os sistemas de tratamentos de efluentes industriais objetivam primordialmente atender à legislação ambiental e em alguns casos ao reuso de águas. Para a definição do processo de tratamento dos efluentes industriais são testadas e utilizadas diversas operações unitárias, que tem como papel a remoção dos poluentes. Os processos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos em função da natureza dos poluentes a serem removidos e ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento. A seguir serão descritos brevemente os principais estágios de tratamento em uma ETE: preliminar, primário, secundário e terciário.

Tratamento Preliminar: esse tratamento tem como objetivo é retirar os constituintes que causam problemas de manutenção e de operação nos equipamentos principais e auxiliares do processo, ou seja, para proteger as demais unidades de tratamento e os dispositivos de transporte (bombas, tubulações) e para facilitar o transporte dos efluentes. Esta etapa destina-se à remoção de sólidos sedimentáveis grosseiros (areia, cascalhos, etc.) e sólidos com diâmetros superiores a 1 mm (penas, plásticos, fios, papéis, pedaços de madeira, etc). Estes sólidos são removidos em peneiras ou grades, dependendo do diâmetro.

Tratamento Primário: esse tratamento destina-se à remoção de sólidos por sedimentação ou flotação (utilizando-se sedimentadores ou flotadores), ou pela associação de coagulação e floculação química (clarificação físico-química para a remoção de matéria orgânica coloidal ou óleos e gorduras impulsionados).

Tratamento Secundário: esse tratamento tem como objetivo é remover a matéria orgânica dissolvida e a matéria orgânica em suspensão. Neste tipo de tratamento, podem ser utilizados dois sistemas biológicos: os aeróbios (adequados a quase todos os tipos de efluentes) e os anaeróbios (indicados para indústria que geram efluentes sem grandes variações em suas características).

Tratamento Terciário: neste estágio ocorre a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos) e/ou a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos pelos tratamentos anteriores. Destina-se à melhoria da qualidade dos efluentes tratados pelas remoções de cor residual, metais pesados, nitrogênio, fósforo.

A seguir, na Figura 1, encontra-se um fluxograma geral e simplificado que permite visualizar as etapas de tratamento citadas, às quais o efluente líquido é submetido.

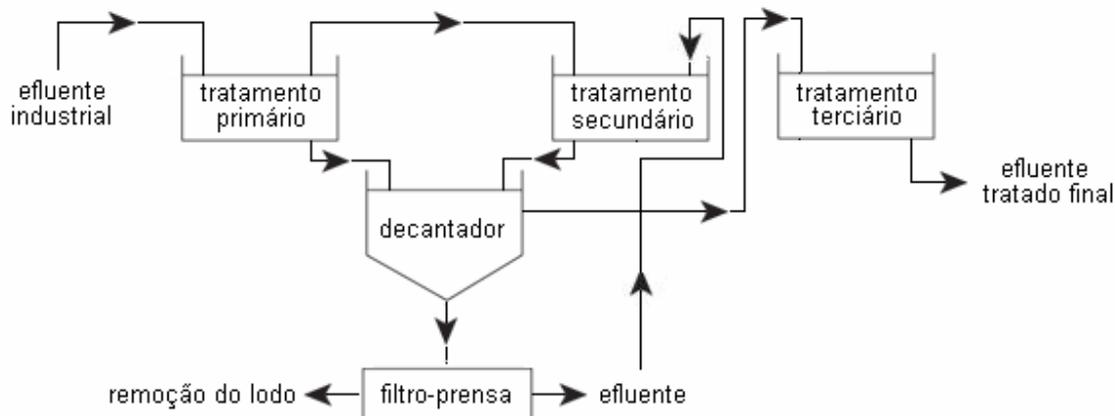


Figura 1. Fluxograma geral e simplificado dos níveis de tratamento realizado em uma ETE.

2.2.2. Métodos para controle dos parâmetros

Laboratórios de análises químicas ambientais costumam utilizar metodologias internacionais, as mais utilizadas estão descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*^[20], publicação da *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)*, e *Water Environment Federation (WEF)*. A Tabela 1 cita a metodologia e os métodos-padrão segundo a publicação citada acima, para a determinação dos principais parâmetros físico-químicos de controle de efluentes industriais. Vale lembrar que também existem outros parâmetros que podem ser analisados, os microbiológicos e os que dependem especificamente das características do efluente, porém, estes não são os focos deste trabalho.

Tabela 1. Principais parâmetros físico-químicos de controle de efluentes industriais e seus métodos utilizados para análises a partir do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”.

Parâmetro	Metodologia	Método padrão
Cor aparente	Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis	2120 B
Temperatura	Equilíbrio térmico	2550 B
pH	Potenciometria direta	4500 H ⁺ B
DQO	Refluxo aberto ou refluxo fechado	5220 B
DBO	Diluição	5210 B
Óleos e graxas	Partição-Gravimetria	5520 B
Metais	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama	320 B-ICP
Fósforo Total	Cloreto Estanhoso	4500 P D
NTK	Titrimetria	4500 NH ₃ C
Sólidos Sedimentáveis	Cone Imhoff	2540 F
Sólidos Suspensos	Gravimetria	2540 D

Empresas necessitam utilizar um Laboratório prestador de serviços de análises para a realização dos ensaios físico-químicos para o controle de seus efluentes industriais. Estes laboratórios

devem ser reconhecidos pelos órgãos ambientais locais. No estado do Rio Grande do Sul, o Laboratório deve estar certificado junto à FEPAM, atualmente, há 65 Laboratórios de análises ambientais cadastrado junto à esta Fundação ^[15].

2.3. Uso de Zeólitas no tratamento de efluentes líquidos

2.3.1. Propriedades e características

A descoberta deste material ocorreu em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt: o mineral em questão era a estilbita. A este mineral foi dado o nome zeólita, do grego “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedra que ferve”, pois Cronstedt observou que ao aquecê-la havia liberação de vapor de água ^[21]. Atualmente, o termo zeólita corresponde a uma classe de minerais naturais e sintéticos, definida a seguir.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos microporosos cuja estrutura corresponde a polímeros de arranjo tridimensional, compostos por tetraedros do tipo TO_4 (onde $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, \dots$), unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, o T é geralmente representado por Si e Al . Segundo a regra de Loewenstein, há uma alternância entre o Al e o Si nos sítios tetraédricos, ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e não existem ligações $Al-O-Al$. A Figura 2 ilustra a estrutura básica das zeólitas ^[22]. Nos casos (a) e (b) tanto o átomo de Si quanto o de Al , se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. Devido à valência do Si , O e Al , o tetraedro SiO_4 é neutro enquanto o AlO_4 possui uma carga negativa. Por essa razão, encontra-se fora da rede cristalina do sólido um cátion compensador de carga quando a rede possui um átomo de Al (ver figura 2(b) e 2(c)). Estes cátions podem ser $Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, H^+, NH_4^+$, entre outros. Sendo situados fora da rede cristalina, esses cátions podem ser trocados por outros cátions em solução ^[23]. Esta característica confere à zeólita a propriedade de trocadora iônica ^[24].

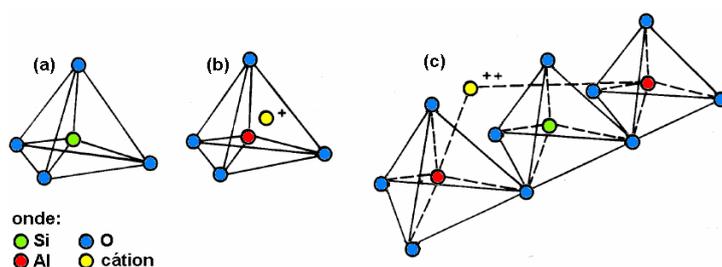


Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices. (b) Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al . (c) Átomo divalente para balancear as cargas de dois átomos de Al separados por um átomo de Si . ^[22]

A união de estruturas básicas tetraédricas, repetidas de múltiplas maneiras leva à formação de estruturas tridimensionais diversificadas, que possuem canais e cavidades com diferentes dimensões. Segundo a classificação de materiais pelo tamanho do poro da IUPAC, zeólitas são materiais microporosos; seus microporos variam de: pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$) a supergrandes ($8 - 20 \text{ \AA}$)^[25], e isso depende do número de ligações T-O-T que formam o poro, ou simplificando, depende do número de oxigênios que formam as aberturas ou anéis dos poros. Esta estrutura microporosa permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Entretanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica^[22]. É devido a esta característica que as zeólitas recebem o nome de peneira molecular, ou seja, a capacidade de reter ou não moléculas por adsorção, conforme no exemplo mostrado na Figura 3 com a zeólita A (LTA). A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a sua grande superfície interna em relação à sua superfície externa, já que a sua estrutura cristalina é formada essencialmente de canais e cavidades.

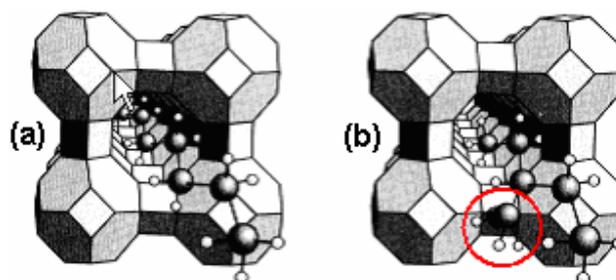


Figura 3. Princípio básico de uma peneira molecular. Em (a) molécula linear penetra no poro da zeólita A. Em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos canais da zeólita A^[25].

A fórmula química geral que descreve a célula unitária (a menor unidade de estrutura) da zeólita é^[26]:



onde:

M = são os cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula

A IUPAC também classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. A Figura 4 mostra alguns tipos de zeólitas, bem como as respectivas fórmulas químicas e representações estruturais^[27].

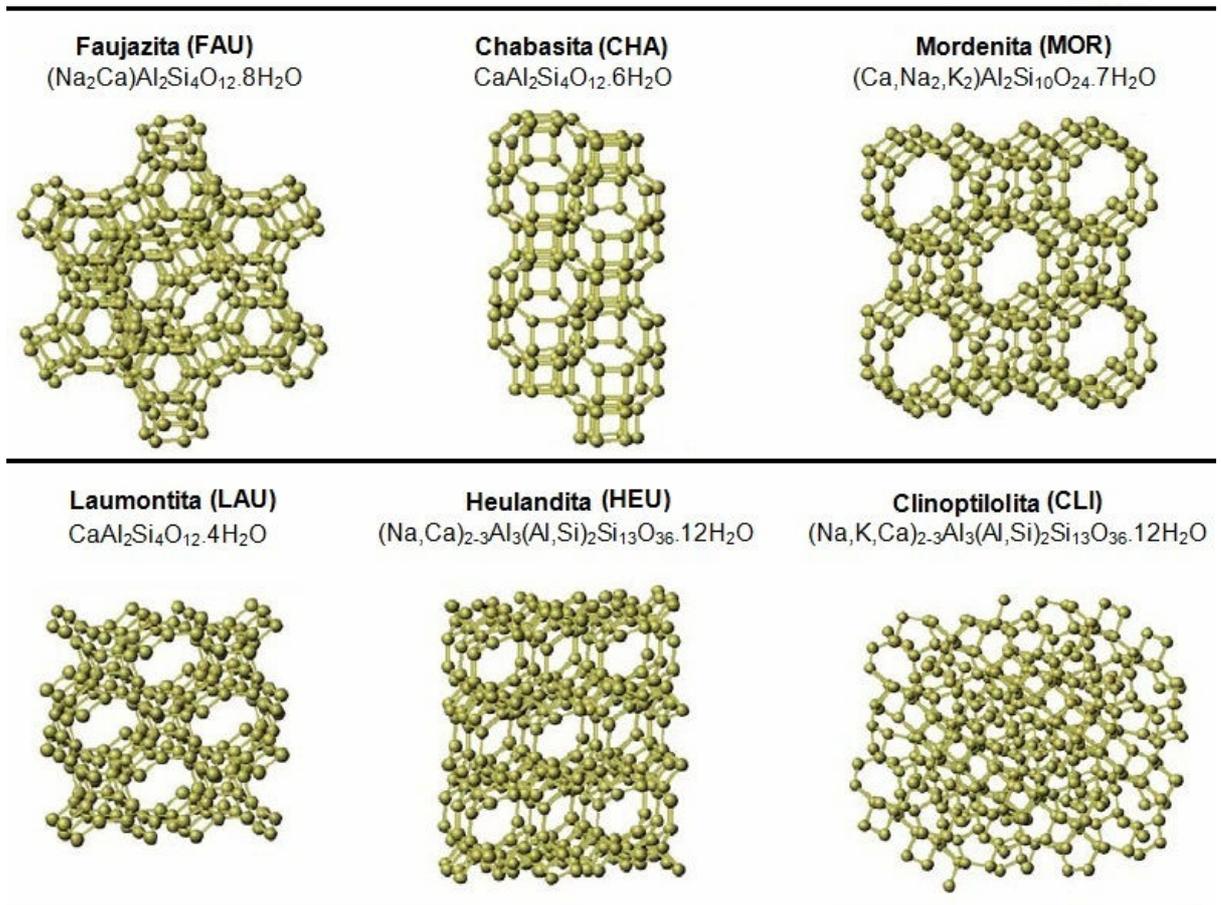


Figura 4. Exemplos de zeólitas e suas respectivas fórmulas químicas e representações estruturais^[27].

Atualmente, mais de sessenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas^[24]. A ocorrência de zeólitas está relacionada a ambientes geológicos diversos: depósito salino, depósito de solos alcalinos, depósito diagenético, depósito de sistemas abertos, hidrotermal e depósito de sedimentos marinhos. Estados Unidos, França, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia, Coreia, Chile e Cuba apresentam reservas potenciais de zeólitas^[22]. No Brasil, até o momento, não se tem notícia de depósitos naturais de zeólitas em exploração comercial, existindo apenas vários estudos sobre as ocorrências. E as principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil estão localizadas na bacia do Parnaíba (MA, TO), Bacia do Paraná (SP, MS, MG) e Bacia Potiguar (RN)^[24]. A formação de zeólita na Bacia do Parnaíba compreende ao mais importante registro de zeólitas no Brasil, com a ocorrência das zeólitas estilbita e laumontita. A zona mineralizada distribui-se por uma área superior a 1000 km², abrangendo parte dos estados do Maranhão e do Tocantins. O conteúdo de zeólitas é variável, registrando-se teores da ordem de até 50%. Na bacia do Paraná (SP, MS, MG) há a ocorrência das zeólitas analcima, heulandita e phillipsita. Na bacia Potiguar (RN) há ocorrência de phillipsita, wellsita e analcima.

Zeólitas naturais são utilizadas na agricultura (para melhorar a qualidade do solo, favorecendo a retenção de nutrientes e água), no tratamento de água, no tratamento de efluentes industriais (remoção de metais pesados), no tratamento de licores radioativos (remoção de íons radioativos de ^{137}Cs e ^{90}Sr provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares), na purificação e separação industrial de gases, em controles de odor e na nutrição animal (pois nutrientes são retidos no sistema de digestão animal)^[22]. As zeólitas naturais tem o inconveniente de apresentarem frequentemente misturas de diversas fases cristalinas, assim como cátions compensadores de cargas de diversas natureza, às vezes em tão pequeno teor, que tanto a sua identificação como remoção são extremamente difíceis. A condição deste mineral natural passou da simples curiosidade de museus para uma importante *commodity* mineral^[28].

No final da década de 40 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, hoje já são mais de cento e cinquenta e também já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas^[22]. Esse conjunto de zeólitas (naturais e sintéticas) é apresentado e atualizado pela IZA (*International Zeolite Association*) através de seu sítio eletrônico. Mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção zeólitas sintéticas principalmente visando seu uso na área da catálise. Como já foi comentado anteriormente, as zeólitas sendo heterogêneas do ponto de vista das fases cristalinas e da natureza dos cátions e por conter impurezas, não são materiais adequados para ser ou compor um catalisador, pois esses defeitos de composição acarretariam modificações repetidas a grande escala nos produtos de um certo processo catalítico industrial. Adicionalmente, a síntese de novas zeólitas pode corresponder a geometrias e propriedades físico-químicas específicas aos interesses industriais^[26]. Zeólitas estruturalmente diferentes, com propriedades características, podem ser obtidas ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como *template* (molécula que define o tamanho das cavidades), temperatura, pressão, concentração, tempo de cristalização, pH, fontes de alumínio e silício (relação Si/Al) e contra-íons^[26]. Mesmo após a síntese se pode agir sobre a zeólita, alterando-se sua composição química, como, por exemplo, proceder a uma desaluminação e, conseqüentemente, suas propriedades.

As zeólitas sintéticas são intensamente utilizadas na catálise^[25], devido à sua grande uniformidade de composição, uniformidade estrutural e elevado teor de pureza. As zeólitas sintéticas assumem hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química^[30]. Podemos citar aplicações industriais de zeólitas no craqueamento do petróleo, hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, isomerização, polimerização, síntese orgânica, química inorgânica e na química fina^[25, 30, 31]. A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que grande parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos. A FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores), no Rio de Janeiro, é a única fábrica responsável pela produção de aproximadamente de 25 mil t/ano de zeólitas brasileiras destinadas ao craqueamento catalítico de petróleo^[32].

Para os processos não catalíticos, uma das vantagens da zeólita natural está no seu preço^[22]. Por essa razão, a aplicação das zeólitas naturais na indústria do controle ambiental está se tornando

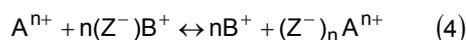
cada vez mais importante. Porém, zeólitas sintéticas também podem ser empregadas, dependendo do custo de sua produção.

2.3.2. Adsorção

A adsorção corresponde a um processo de transferência de massa, onde constituintes de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente uma fase sólida^[33]. A adsorção é considerada um fenômeno de superfície porque ocorre nas interfaces, zonas de separação entre as fases do sistema fluido-sólido. Então, na adsorção distinguem-se duas fases: o adsorvente e o adsorbato (também chamado de adsorvato ou adsorvido). Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície (interna e/ou externa) se produz o fenômeno da adsorção e adsorbato a espécie retida pelo adsorvente. Sob o ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um processo espontâneo, portanto $\Delta G_{T,P} < 0$. Por outro lado, a substância adsorvida se encontra mais organizada que a não adsorvida, o que permite afirmar que se trata de um processo que ocorre com diminuição de entropia, ou seja, $\Delta S < 0$. Lembrando que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, é fácil concluir que na adsorção $\Delta H < 0$. A adsorção é um processo exotérmico e o calor despreendido é chamado calor de adsorção^[34].

2.3.3 Troca iônica

A troca iônica ocorre quando a reação entre o soluto e a matriz adsorvente de uma ou mais diversas espécies iônicas é acompanhada pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas^[27]. O equilíbrio químico de uma reação de troca iônica entre íons em solução e íons ligados a uma matriz de um material sólido consiste, como regra, em uma reação reversível. Uma descrição quantitativa deste equilíbrio pode ser feita de diversas maneiras, sendo que a mais comum consiste em uma analogia como uma reação química. Assim, uma reação estequiométrica genérica de troca iônica é dada pela equação (4), onde Z^- representa um grupo funcional aniônico fixo na superfície da matriz sólida.



Existem duas características importantes para qualquer reação de troca iônica: a troca equivalente entre íons (equivalência de cargas elétricas) e a preferência relativa de cada material por íons distintos. Assim, embora ocorra sempre a troca de n íons de B^+ para cada íon de A^{n+} , independentemente da natureza do material trocador de íons, tanto o íon B^+ como o A^{n+} poderão ser preferencialmente retidos, sendo que esta preferência será dependente do tipo de material ou de sua natureza química (características de seletividade). A capacidade de troca catiônica (CTC) de um material é determinada teoricamente pelo número total de grupos funcionais aniônicos (Z^-) por unidade de massa do mesmo.

2.3.4 Regeneração

Normalmente, após a completa saturação dos materiais adsorventes utilizados em operações de adsorção, os mesmos são submetidos a processos de regeneração. Diversos estudos apresentam etapas de regeneração dos materiais saturados utilizando soluções regenerantes (normalmente ácidos e bases), que possibilitam o uso novamente deste material^[27]. Porém, os métodos utilizados em tal recuperação não podem ser usados indefinidamente, uma vez que, com a regeneração, o material vai sofrendo gradativamente uma degradação estrutural, o que caracteriza um limite na utilização destes materiais. Tendo em vista esse panorama, diversas formas de valorização do adsorvente usado como matéria-prima para processos vem sendo estimuladas, como o co-processamento e a recuperação de metais. A literatura já apresenta vários métodos sobre a recuperação de metais em zeólitas e é interessante visar a recuperação de elementos que têm valor agregado elevado^[42]. O co-processamento visa a reutilização dos adsorventes saturados, em sua maioria, baseando-se na aplicação destes materiais como constituintes de produtos que não atendem aplicações de adsorção^[27]. O co-processamento corresponde à solução mais citada pelas principais agências ambientais do mundo, e um exemplo dentro deste escopo é o co-processamento em cimenteiras, onde as zeólitas fazem parte do clínquer. Nas altas temperaturas reinantes nos fornos, o material carbonáceo é eliminado e a matéria inorgânica é convertida em formas insolúveis, após o emprego do cimento produzido^[42]. Claro que o emprego de zeólitas diretamente como matéria-prima é muito vantajoso, pois não há a necessidade de isolar os elementos que as compõem. Mas o uso desse material como ingrediente para produção de cimento, por exemplo, exige um criterioso controle de sua composição e do teor das impurezas metálicas presentes, de forma a não alterar as propriedades do cimento (tornando-o fora de especificações) e nem conferir a ele características tóxicas durante o manuseio.

Também há a alternativa da disposição final em aterros industriais, conforme a legislação para resíduos sólidos. O estudo da regeneração de zeólitas quando estas são usadas como catalisadores na indústria petroquímica já é bastante discutido na literatura e apresenta resultados satisfatórios^[32].

2.3.5. Caracterização das zeólitas

A caracterização é uma etapa importante para obtenção das propriedades das zeólitas. Esse tópico traz de maneira geral e resumida as principais técnicas para caracterizar estes materiais e descobrir as suas propriedades, como cristalinidade, área específica, composição química, capacidade de troca catiônica, morfologia, granulometria, etc. Tais técnicas se complementam uma às outras para um melhor entendimento das características das zeólitas.

Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX são comumente utilizadas para caracterizar materiais zeolíticos tendo em vista que são materiais cristalinos. Esta técnica é empregada para a determinação da estrutura do material, através de um banco de dados dos padrões de difração para as zeólitas catalogadas pela IZA.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Permite estudar a morfologia dos cristais de zeólitas. Quando associada à uma análise EDS (Energy Dispersive Spectrometry) que fornece uma análise química é possível identificar os componentes do material. Essas análises podem se feita em centros acadêmicos (CME - Centro de microscopia da UFRGS, em breve no Instituto de Química da UFRGS). Tanto a preparação que a realização das análises não representam grandes investimentos financeiros ou de tempo.

Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET)

Quando usada em condições de alta resolução, permite identificar a porosidade do material. Cabe ressaltar que esse tipo de microscópio é considerado um equipamento de grande porte, que se encontra no Brasil geralmente somente em centros acadêmicos como na UFRGS, que requer uma alta qualificação para seu uso. Adicionalmente, a preparação das amostras é geralmente sofisticada, pois somente amostra com uma espessura inferior ao micrão podem ser analisadas com sucesso.

Adsorção de N₂ (método BET)

A área específica (m²/g) é um importante parâmetro de caracterização de sólidos empregados para processos que envolvem a sua superfície. A cinética de todos os processos de interação heterogênea "sólido-fluido" depende diretamente da área específica deste sólido^[23]. Diversos métodos descrevem procedimentos de determinação desta característica, entretanto, diferentes metodologias podem fornecer valores distintos. O método mais utilizado para o cálculo de área específica é o BET (Brunauer, Emmett e Teller) baseado na modelização das curvas isotermas de adsorção de um gás num sólido. Geralmente é empregado como gás o N₂ adsorvido na temperatura do nitrogênio líquido sobre o sólido colocado inicialmente sob vácuo. Nesse modelo, a partir da medida da quantidade de gás adsorvido (N₂) por grama de sólido e da equação linear do método BET, equação (5), se consegue determinar o volume de gás necessário para formar uma monocamada. Sabendo a área ocupada por uma molécula de N₂, se consegue determinar a área do sólido.

$$\frac{P}{V(P_0 - P')} = \frac{1}{c'V_m} + \frac{(c'-1)P'}{cV_m P_0} \quad (5)$$

onde: P = pressão de equilíbrio, P₀ = pressão de liquefação, V = volume de gás adsorvido, V_m = volume de gás adsorvido na primeira camada, c' = constante da isoterma BET.

3. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS - SITUAÇÃO ATUAL

3.1. Obrigações perante Legislação Ambiental

Serão apresentadas, a seguir, algumas das principais resoluções a nível federal (CONAMA) e estadual (CONSEMA), que vigoram a respeito de efluentes líquidos.

Resolução CONAMA Nº 357/2005^[43]:

Ela dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Essa resolução fundamenta a legislação e no capítulo IV constam as condições e padrões de lançamento de efluentes, que serão utilizadas nas resoluções CONSEMA.

Resolução CONSEMA Nº 001/1998^[44]:

Ela estabelece condições e exigências para o SISAUTO (Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos Industriais), um programa de controle e acompanhamento periódico dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos industriais em operação, por parte das empresas gaúchas que possuem LO (Licença de Operação).

As principais finalidades do SISAUTO são:

- Acompanhar as eficiências dos diversos tipos de tratamento de efluente líquidos;
- Conhecer as reais cargas poluidoras lançadas nos corpos hídricos do Estado;
- Exigir a otimização dos sistemas de tratamento das indústrias que não atendem as diretrizes da FEPAM, com vistas à minimização da carga poluidora lançada;
- Operação adequada dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos compatíveis aos diferentes ramos industriais

Nesse programa são especificados os parâmetros a serem acompanhados, como as medições através de medições da vazão, da temperatura, do pH e de realização de análises físico-químicas e biológicas. As frequências de medições, coletas e análises, bem como da apresentação das planilhas aos órgãos ambientais licenciadores (FEPAM), variam de acordo com a vazão de lançamento e tipologia industrial, podendo ser alteradas a critério destes. As atividades industriais incluídas no SISAUTO são classificadas conforme a vazão máxima de lançamento dos efluentes líquidos industriais medida em m³/dia (ANEXO B, Tabela B1).

A frequência das análises dos parâmetros são distribuídos de acordo com a classificação das atividades industriais (ANEXO B, Tabela B2). Alguns ramos específicos, como os ramos metalúrgicos com galvanoplastia e indústrias químicas, tem frequência das análises aumentada (Tabela 2).

Tabela 2. Frequência de medições e de análises dos efluentes líquidos (para as indústrias específicas).

Parâmetro \ Classe	A	B	C	D	E	F
Vazão	diária	diária	diária	Diária	diária	diária
pH	diária	diária	diária	diária	diária	diária
Temperatura	diária	diária	diária	diária	diária	diária
DQO	mensal	semanal	diária	diária	diária	diária
Sólidos Sedimentáveis	semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
Metais	mensal	semanal	bimestral	mensal	diária	diária
Sólidos Suspensos	semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
DBO	semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
Parâmetros específicos	mensal	semanal	diária	diária	diária	diária

A periodicidade em que a empresa deve apresentar aos órgãos ambientais licenciadores a Planilha de Acompanhamento de Efluentes Líquidos também está de acordo com a classe a que pertence (ANEXO B, Tabela B3).

As análises dos parâmetros determinados pelo SISAUTO devem ser efetuadas por laboratórios cadastrados pela FEPAM, conforme Legislação vigente. Todas as informações citadas acima constam na LO de cada empresa. Maiores informações estão na resolução CONSEMA, nº 01 de 20 de março de 1998. A FEPAM também realiza coletas e análises dos efluentes gerados pelas atividades industriais pertencentes a este programa, com a finalidade de acompanhar a operação dos sistemas de tratamento de efluentes, verificando compatibilidade de resultados e o atendimento aos padrões de emissão fixados.

Resolução CONSEMA Nº 128/2006^[45]:

Ela dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. A resolução se aplica a todas as atividades geradoras de efluentes líquidos e que contemplem o lançamento dos mesmos em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

É nesta resolução que se resolve os padrões de emissão de efluentes líquidos de fontes poluidoras a serem atendidos para ocorrer o lançamento do mesmo em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente. Os padrões estão na Tabela 3. Essa resolução considera a resolução CONAMA Nº 357/2005, onde os empreendimentos que possuem Licença de Instalação ou de Operação, expedida e não impugnada, devem se adequar às condições e padrões mais rigorosos e/ou não previstos na mesma.

Tabela 3. Padrões de emissão de efluentes líquidos de fontes poluidoras.

Alumínio Total	10 mg Al/L
Arsênio total	0,1 mg As/L
Bário total	5,0 mg Ba/L
Boro total	5,0 mg B/L
Cádmio total	0,1 mg Cd/L
Cianeto total	0,2mg CN-/L
Cobalto total	0,5 mg Co/L
Cobre total	0,5mg Cu/L
Cor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
Cromo hexavalente	0,1 mg Cr ⁶⁺ /L
Cromo total	0,5 mg Cr/L
Chumbo total	0,2mg Pb/L
Espumas	Virtualmente ausentes
Estanho total	4,0 mg Sn/L
Fenóis total	0,1 mg/L
Ferro Total	10 mg Fe/L
Fluoreto	10 mg F-/L
Lítio total	10 mg Li/L
Manganês total	1,0 mg Mn/L
Materiais flutuantes	ausentes
Merúrio total	0,01 mg Hg/L
Molibdênio total	0,5 mg Mo/L
Níquel total	1,0 mg Ni/L
Odor	Livre de odor desagradável.
Óleos e Graxas: Mineral	≤ 10 mg/L
Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal	≤ 30 mg/L
pH	entre 6,0 e 9,0
Prata total	0,1 mg Ag/L
Selênio total	0,05 mg Se/L
Sólidos Sedimentáveis	≤1,0 mL/L em teste de 1 (uma) hora em Cone Imhoff
Substâncias tenso-ativas*	2,0 mg MBAS/L
Sulfeto	0,2 mg S ⁻² /L
Temperatura	Inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura

Vanádio total	1,0 mg V/L
Zinco total	2,0 mg Zn/L

* que reagem ao azul de metileno

Estabelece também a variação dos padrões de emissão para os parâmetros Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Fósforo, que devem atender aos valores de concentração estabelecidos ou operarem com a eficiência mínima de remoção fixada em função das faixas de vazão, referidas na Tabela 4:

Tabela 4. Padrões de emissão de NTK e Fósforo em função da faixa de vazão.

Faixa de vazão (m ³ /dia)	Nitrogênio Total Kjeldahl		Fósforo	
	Concentração (mg NTK/L)	Eficiência remoção (%)	Concentração (mg P/L)	Eficiência remoção (%)
< 100	20	75	4	75
100 – 1000	20	75	3	75
1000 – 10.000	15	75	2	75
> 10.000	10	75	1	75

A resolução também estabelece, para Efluentes líquidos de fontes poluidoras, a variação dos padrões de emissão em função da vazão para DBO, DQO e Sólidos Sedimentáveis (SS) (ANEXO B, Tabela B4).

3.2. Atuação das empresas

De uma situação de economia fechada, onde tinham assegurado o seu mercado e podiam repassar automaticamente os aumentos de custos, as empresas passaram, a partir de 1990, a ter uma forte concorrência dos produtos importados, o que fez empresas realizarem grandes processos de reestruturação. No estado em que se encontrava uma grande parte das empresas brasileiras, havia baixos níveis de controle de Qualidade. Nesta época, menos de 10% das empresas em atuação no Brasil alcançavam o padrão mundial de excelência^[6]. Foi visto então que era preciso aliar a qualidade à produção e à garantia da satisfação do consumidor. Foi diante dessa situação que as empresas passaram a adotar os Sistemas de Garantia da Qualidade baseados na ISO 9000 e os Programas da Qualidade. Conseqüentemente, anos depois, veio também a adoção dos Sistemas de Gerenciamento Ambiental, com a Série ISO 14000. A idéia desta certificação surgiu das discussões de desenvolvimento sustentável, com a finalidade de reduzir desperdícios, quantidade de matéria-prima, de água, de energia e de resíduos obtidos durante o processo de produção, tentando dessa forma minimizar os impactos ambientais e estar de acordo com a legislação ambiental.

Porém uma das principais razões para a implantação da ISO 14000 é que ela também é vista como um diferencial competitivo, pois, muitas vezes, ela é pré-requisito para exportação de

determinados produtos, além de ter um papel de *marketing* da empresa e auxiliar no incremento da sua competitividade tendo em visto que a crescente conscientização ambiental está fazendo com que as empresas se preocupem cada vez mais em passar uma imagem ecologicamente correta para seus consumidores. Porém é importante salientar que os sistemas de gerenciamento ambiental não se restringem apenas à certificação, as empresas precisam ter programas contínuos de conservação ambiental. Vale lembrar sempre que: obedecer à legislação ambiental deve ser a prioridade e todos os outros objetivos (redução do custo, melhoria da imagem e adaptação ao mercado) virão como consequência desta gestão, sendo assim, essas atitudes são benéficas tanto para a empresa como para o meio ambiente.

De 1990 até o momento, é incontestável o avanço registrado no que se refere à diminuição do impacto poluidor das industriais brasileiras sobre o meio ambiente. Infelizmente, o parque industrial, ainda não atingiu uma situação irreprochável nesse quesito devido a diversos aspectos, tais como:

- o mercado aberto permite a importação de produtos mais baratos oriundos de indústrias que pertencem a países cujas normas apresentam valores bem menos rigorosos do que as brasileiras;
- o investimento em material e pessoal qualificado necessário para proceder ao tratamento dos efluentes represente um custo elevado para as indústrias, principalmente para as de pequeno porte;
- a fiscalização ainda não está capaz de acompanhar e assegurar a qualidade dos efluentes,
- a legislação tem dificuldade em abordar a grande diversidade econômica e regional do território brasileiro.

Essas dificuldades se traduzem por muitos problemas a serem resolvidos ainda hoje, tanto ao nível de conscientização, econômico e de legislação.

Como estagiária na área industrial, já tive a oportunidade de conviver na área de Gestão da Qualidade e Meio Ambiente de uma empresa do Rio Grande do Sul. Esta empresa possui várias certificações, entre elas a ISO 14001, a qual deveria trazer como um dos benefícios o atendimento à legislação ambiental, porém existem alguns problemas. O tratamento de efluentes realizado nesta empresa não é eficiente e não está de acordo com os parâmetros exigidos pela legislação. Mas esta é uma situação que se refere a outras inúmeras empresas, principalmente com portes menores. Ou seja, o tratamento de efluentes existente nestas organizações às vezes é ineficaz. O efluente acaba sendo lançado nos cursos d'água sem atingir os valores legais estabelecidos, como visto anteriormente. As empresas são licenciadas para operação, pois se comprometem a tratar o efluente de maneira adequada e também se obrigam a entregar documentação periódica de acompanhamento dos parâmetros de efluentes, porém nem tudo isso é cumprido. Aqui eu quero afirmar que, as empresas estão cada vez mais de acordo em minimizar os impactos que causam ao meio ambiente, tanto por sua conscientização, mas também pela questão de espaço de mercado. Porém, ainda existem problemas ambientais que persistem e estes devem ser eliminados, o caso de lançamento de efluentes em situação irregular é somente um deles. E muitas vezes, as medidas tomadas para solucionar estes problemas são simples e de baixo custo.

3.3. Métodos atuais usados para o tratamento terciário

A remoção de poluentes presentes em efluentes líquidos industriais pode ser feita por meio de diversos processos. Atualmente, alguns dos processos mais utilizados na indústria para o tratamento destes efluentes são: a precipitação química, o uso de resinas trocadoras de íons, a ozonização, a osmose reversa, a ultrafiltração, a eletrodialise e a adsorção^[46]. Abaixo segue uma breve apresentação dos métodos mais utilizados para tratamento terciário de efluentes.

- **Precipitação química**

Esse é o processo mais usado para o tratamento de efluentes que contenham metais pesados. Entretanto, a maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química^[46].

- **Resinas trocadoras de íons**

Resinas trocadoras de íons são polímeros com um formato de pequenas esferas porosas contendo uma variedade de grupos funcionais na sua superfície com capacidade de quelação ou de troca iônica, podendo assim remover íons indesejáveis de uma solução. Existem dois tipos básicos de resina: as catiônicas, que trocam íons positivos e as aniônicas, que trocam íons negativos. Complexos de ferro, zinco, cobre, níquel e cobalto podem efetivamente ser removidos desta maneira. Para esse processo, há minimização na geração da lama, mas os altos custos das resinas têm limitado a aplicação deste método^[46]. Adicionalmente sabe-se que as resinas trocadoras de íons nem sempre são seletivas o suficiente para remover efetivamente metais pesados presentes nos efluentes^[47].

- **Ozonização**

O ozônio é considerado um reagente promissor, pois apresenta um alto poder oxidante. A chave para este sistema de tratamento de efluentes é a geração do ozônio *in situ*. No Brasil o ozônio ainda não é empregado em larga escala, devido ao seu custo de implementação, pela pouca experiência prática dos técnicos envolvidos, pela tecnologia basicamente vinda do exterior e pelo fato de que o residual obtido não é estável. Porém só atua na oxidação da matéria orgânica, na melhoria da cor, na redução de compostos de ferro e manganês e de outras substâncias orgânicas não biodegradáveis^[48].

- **Osmose inversa (reversa)**

A osmose reversa é um processo no qual a água é separada a partir de uma solução aquosa contendo os sais por filtração: a solução é submetida a uma filtração forçada por uma membrana semipermeável devido à aplicação de uma pressão mais alta que a pressão osmótica da solução. A principal desvantagem deste método está no alto custo^[47].

- **Ultrafiltração**

A ultrafiltração é um sistema que utiliza membranas porosas para a remoção de material coloidal presente no efluente líquido e de moléculas de grande peso molecular dissolvidas. A ultrafiltração difere do sistema de osmose reversa por trabalhar com pressões baixas. Este processo apresenta a mesma desvantagem da osmose reversa: custo^[47].

- **Eletrodiálise**

Na eletrodiálise os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre os dois eletrodos causa uma corrente elétrica que provoca a migração das espécies carregadas na solução. O efluente é bombeado através de membranas, que são separadas por espaçadores. O processo de eletrodiálise pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua. Neste processo existe a possibilidade de haver precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda a obstrução dos poros da mesma. A principal desvantagem está no alto custo, além da necessidade do emprego de produtos para desentupimento das membranas^[47].

Cada um desses processos citados acima possuem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para tratamento de efluentes industriais visando a remoção de metais pesados, nitrogênio e fósforo. Este método é o que vem apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria. Os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela legislação para a concentração do efluente^[46]. Os custos de construção, operação e manutenção do processo de tratamento terciário com adsorção/troca iônica demonstram serem muito atrativos quando comparados aos custos de outros tratamentos terciários utilizados para este tipo de aplicação^[49]. Os adsorventes que são mais estudados para realizar tratamentos de efluentes são as zeólitas. Existem muitos trabalhos publicados sobre este material e pesquisas em desenvolvimento, e a consequência de sua aplicação na área ambiental são pelos resultados promissores que vem tendo obtido^[50]. O processo de adsorção vem sendo apresentado como um processo viável, tanto no ponto de vista operacional quanto de custo. É nesse contexto que as zeólitas se destacam novamente, tendo em vista que as mesmas apresentam baixo custo e alta disponibilidade^[51]. O fenômeno de adsorção ocupa um lugar de grande destaque na área de meio ambiente pela diversidade de processos em que pode ser aplicado.

A adsorção/troca iônica vem se apresentando como uma opção viável para o tratamento de efluentes contendo diversos metais, metais pesados, nitrogênio, fósforo. O futuro desenvolvimento deste tratamento representa avanços tecnológicos, pelo fato de agregar baixo custo e possibilidade de regeneração da maioria dos materiais adsorventes.

4. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é avaliar e otimizar o uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais. Este estudo visa à adequação destes efluentes aos parâmetros de lançamento especificados pela legislação ambiental vigente, correspondendo aos seguintes contaminantes: metais pesados (cobalto, cobre, manganês, molibdênio, zinco, mercúrio, cádmio, chumbo, níquel, ...), nitrogênio amoniacal e fósforo.

Os objetivos específicos são:

- Propor uma metodologia experimental de escala de laboratório, que visa desenvolver um estudo para analisar o desempenho das zeólitas na remoção dos poluentes contidos nestes efluentes. Os resultados desse estudo devem permitir a escolha dos materiais, dos procedimentos a serem realizados para avaliação da eficiência do tratamento. Métodos para acompanhar a desativação das zeólitas, assim como para realizar a regeneração das mesmas serão igualmente investigados.
- Propor uma metodologia experimental de escala piloto, visando reproduzir numa escala superior os experimentos que se mostraram satisfatórios na etapa anterior.
- Inferir técnica e economicamente sobre a possibilidade do uso de zeólitas na etapa de tratamento terciário em uma ETE industrial

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Foi com o desenvolvimento tanto qualitativo como quantitativo dos processos industriais, que houve a identificação dos riscos graves de impacto ambiental causados pela geração de efluentes líquidos industriais. Com a necessidade de descarte destes efluentes, gerou-se uma demanda por pesquisas de novos processos de tratamento e de otimização dos já existentes, pois como vimos, para ocorrer este descarte é obrigatório que os efluentes atendam todos os parâmetros de lançamento conforme a legislação exige. Ou seja, é obrigatório que os efluentes atendam todos os parâmetros de lançamento conforme constam em sua LO.

Como já comentado, o não atendimento de todos ou de alguns destes parâmetros ainda é uma realidade presenciada em algumas empresas, principalmente naquelas de pequeno e médio porte, com situação financeira mais restrita e naquelas que não ainda possuem equipes responsáveis pela gestão ambiental. A adequação de efluentes líquidos industriais aos padrões estabelecidos pela legislação vigente requer geralmente o desenvolvimento e a implantação de processos de tratamentos auxiliares, para então haver a remoção dos contaminantes mais persistentes. Esses tratamentos auxiliares são necessários quando os tratamentos já realizados na estação de efluentes (primário e secundário) são ineficientes.

São bem conhecidos todos os efeitos e consequências que o despejo dos efluentes líquidos industriais com seus contaminantes podem causar ao meio ambiente. É em função deste panorama que estudos são realizados constantemente, visando desenvolver tecnologias de baixo custo capazes de minimizar a toxicidade destes efluentes. Visto que a necessidade de desenvolvimento de técnicas de remoção de poluentes é uma questão atual, importante, crescente e notória, este projeto tecnológico visa contribuir exatamente neste âmbito, de forma objetiva a encontrar soluções tecnológicas simples e de fácil realização e aplicação por empresas de pequeno e médio porte. Com a realização deste trabalho pretendo ajudar a resolver este importante problema ambiental ligado à indústria que ainda persiste nos dias de hoje. Para evitar a continuação deste problema e tentando, conseqüentemente, minimizar a geração de impactos ambientais negativos, o presente estudo visa propor uma maneira rápida e prática de tratamento de efluentes que contenham metais pesados, nitrogênio e fósforo em excesso, de modo que qualquer empresa possa realizar esta operação.

Com o Estado da Arte que foi desenvolvida até aqui, vimos que no Brasil os maiores progressos ambientais vieram a ocorrer a partir dos anos 80, especialmente quanto à legislação ambiental e sua repercussão na sociedade, trazendo a conscientização sobre a necessidade de cuidados ao meio ambiente. Apesar da legislação ambiental brasileira ser considerada uma das melhores do mundo, ainda contém falhas. Ela ainda não garante o desenvolvimento sustentável dos principais setores produtivos nacionais, principalmente no que tange aos aspectos sociais e ambientais.

Diante desta realidade, levantam-se as hipóteses de que a legislação não é tão completa quanto se espera, apresentando, portanto, falhas na sua especificidade e aplicabilidade, ou o problema

ainda está no desprezo à legislação, o que evidenciaria um quadro de abusos, impunidade, incompetência ou até mesmo corrupção dos organismos competentes.

Neste trabalho o foco são os efluentes líquidos industriais e a sua adequação aos padrões legais para seu despejo no meio ambiente. Vimos que das tecnologias desenvolvidas para minimizar o impacto ambiental, as que vêm apresentando melhores possibilidades de aplicação na indústria são aquelas que têm adsorção como princípio fundamental. Materiais adsorventes estão sendo amplamente estudados e aplicados em operações que envolvem a remoção de substâncias contaminantes.

O estudo de remoção de íons de soluções aquosas via adsorção em zeólitas tem merecido grande atenção como uma importante técnica de aprimoramento dos processos baseados na remoção de poluentes e contaminantes de efluentes industriais. Diversos estudos têm apresentado este potencial. Neste contexto, os processos de adsorção em zeólitas vêm ganhando destaque e tem sido amplamente pesquisados, devido a sua alta capacidade de adsorção bem como a possibilidade de regeneração e reutilização. Além do potencial que as zeólitas possuem para realizar este tipo de tratamento, outro fator atrativo é o custo do material. As zeólitas mais utilizadas para o tratamento terciário de efluentes líquidos industriais são as de origem natural, já que para serem utilizadas com este intuito, elas não necessitam de elevado teor de pureza, tanto do ponto de vista da uniformidade da composição que da estrutura. Já as zeólitas sintéticas apresentam todas as características acima e geralmente são utilizadas em outras aplicações (na catálise, por exemplo), porém, não há impedimento algum que ela também possam ser utilizadas no tratamento terciário proposto. Cabe lembrar também, que as zeólitas sintéticas podem ser sintetizadas a partir de resíduos de matéria-prima natural, como a sílica contida na casca de arroz^[52] e como cinzas de carvão^[53].

As aplicações de zeólitas no controle da poluição industrial são importantes e o nível de esforços técnicos está em crescente expansão. Pretendo mostrar que este método é eficiente e viável: os resultados na literatura são satisfatórios, atingem altos índices de remoção de metais pesados, nitrogênio e fósforo. E assim, o efluente poderá ser descartado e a empresa pode dar continuidade às suas atividades, pois estará em consonância com os Órgãos Ambientais e de bem com o meio ambiente. Este trabalho poderá auxiliar algumas indústrias suinícolas, que apresentam dificuldade na remoção total de nutrientes dos seus efluentes (nitrogênio e fósforo), ou ainda, metalúrgicas e galvânicas, devido à presença de metais pesados (cobalto, cobre, manganês, molibdênio, zinco, mercúrio, cádmio, chumbo, níquel, ...). Esta é uma proposta prática e econômica para que os efluentes atinjam os parâmetros de lançamentos dentro ou até bem inferiores dos limites estabelecidos.

6. METODOLOGIA

Como dito anteriormente, este trabalho propõe a realização de dois projetos para avaliar o desempenho de zeólitas no tratamento terciário de efluentes industriais: o primeiro sendo de escala laboratorial e o segundo de escala piloto. Neste capítulo serão descritas as metodologias para a realização destes dois projetos, bem como a descrição dos materiais, dos equipamentos e dos procedimentos operacionais que deverão ser seguidos.

6.1. Escala laboratorial

O projeto de escala laboratorial visa estudar a eficiência das zeólitas na remoção dos contaminantes ainda presentes nos efluentes industriais após tratamentos primários e/ou secundários. Aqui deverão ser utilizados efluentes sintéticos e reais, a fim de simular da melhor maneira possível a etapa de tratamento terciário.

6.1.1. Materiais e equipamentos

- **Adsorvente: Zeólitas**

Foi realizada uma busca por fornecedores de zeólitas comerciais, especificamente para o tratamento de efluentes industriais. Algumas das zeólitas disponíveis no mercado e suas características estão relacionadas na Tabela 5. Nenhuma dessas informações foram fornecidas por contato pessoal com a empresa, a maioria foi encontrada em seus sítios eletrônicos^[54,55,56], ou ainda retiradas de outros trabalhos, como a Baylith^[18,51,57] e Watercel^[58], onde estudos já foram realizados com as mesmas.

Tabela 5. Comparação de zeólitas comerciais com os dados fornecidos pela empresa.

Nome Comercial	Zeólitas			
	Aquafil N10	Watercel	Zeo-ion	Baylith WE894
Empresa	Klintex ^[54]	Celta Brasil ^[55,58]	Calcitec ^[56]	Bayer ^[18,51,57]
Tipo	natural	natural	natural	sintética
Fase (composição mineralógica)	heulandita, clinoptilolita e mordenita	heulandita, clinoptilolita e mordenita	heulandita, mordenita, clinoptilolita	faujasita
Área Específica (m ² .g ⁻¹)	NI*	40,0	NI	330,0
Densidade (g.cm ⁻³)	0,98	0,98	NI	NI
Granulometria disponível (mm)	NI	0,4 a 1,0 1,0 a 3,0 3,0 a 8,0	NI	3,0 a 4,0

Composição química (%)	NI	NI	Al ₂ O ₃ = 13,98 SiO ₂ = 67,56 Na ₂ O = 2,20	Al ₂ O ₃ = 25,68 SiO ₂ = 45,14 Na ₂ O = 18,14
Si/Al	NI	NI	NI	1,49
Cor	cinza esverdeado	cinza esverdeado	NI	branca
Custo (R\$/kg)	9,30	NI	NI	NI

* NI = não informado

A dificuldade para conseguir estas informações por contato pessoal foi grande, tanto que nenhuma foi obtida via telefonema ou *e-mail*, provavelmente por se tratar de produtos comercializados por empresas que lidam com indústrias e não entidades acadêmicas. Nesse contexto, o sigilo dessas informações é natural. No caso de utilizar zeólitas para as quais o fabricante não disponibiliza suas características texturais e suas composições, será necessário realizar a sua caracterização, pelos métodos anteriormente citados.

Nota-se que as zeólitas comerciais Aquafil N10, Watercel e Zeo-ion possuem composições mineralógicas iguais. Isso significa que, provavelmente, a procedência de importação dessas zeólitas seja de um mesmo fornecedor, ou melhor, de um mesmo país. A composição das zeólitas são as mesmas, o que deve mudar de um fornecedor para outro é a purificação realizada e a forma que ela é comercializada, como por exemplo, a granulometria. No sítio eletrônico^[55] de uma dessas empresas, há uma declaração que grande parte da zeólita processada é importada do Chile e Cuba (lembrando que estes dois países possuem grandes jazidas desses minerais). A empresa ressalta também que a zeólita precisa passar por processos de beneficiamento de alta tecnologia para potencializar seus benefícios.

Para escolher a granulometria sugerem-se dois métodos. Simplificadamente, se a zeólita escolhida possuir partículas com uma faixa de diâmetro muito ampla, sugere-se fazer uma classificação granulométrica com peneiras MeshTyler®, a fim de obter partículas com diâmetro adequado à operação. Ou, caso se desejar algo mais criterioso, numa granulometria inferior àquela determinada, poderá se proceder a uma etapa de moagem, peneiramento, homogeneização e quarteamento. Nesse caso, a zeólita granulada deverá ser submetida a uma etapa inicial de moagem a seco em um moinho automático. O material moído retido após ter sido peneirado com o auxílio de peneiras de acordo com o mesh desejado, deverá ser alimentado novamente no moinho. Tendo todo o material passante na peneira de mesh desejado, o material deverá ser homogeneizado com o auxílio de uma lona e posteriormente, deverá ser realizado o quarteamento. A correta distribuição granulométrica das amostras de zeólitas deve ser obtida através de um analisador de tamanho de partículas^[27]. A Figura 6 ilustra um exemplo de zeólitas comercial oferecida com diferentes granulometrias^[59].

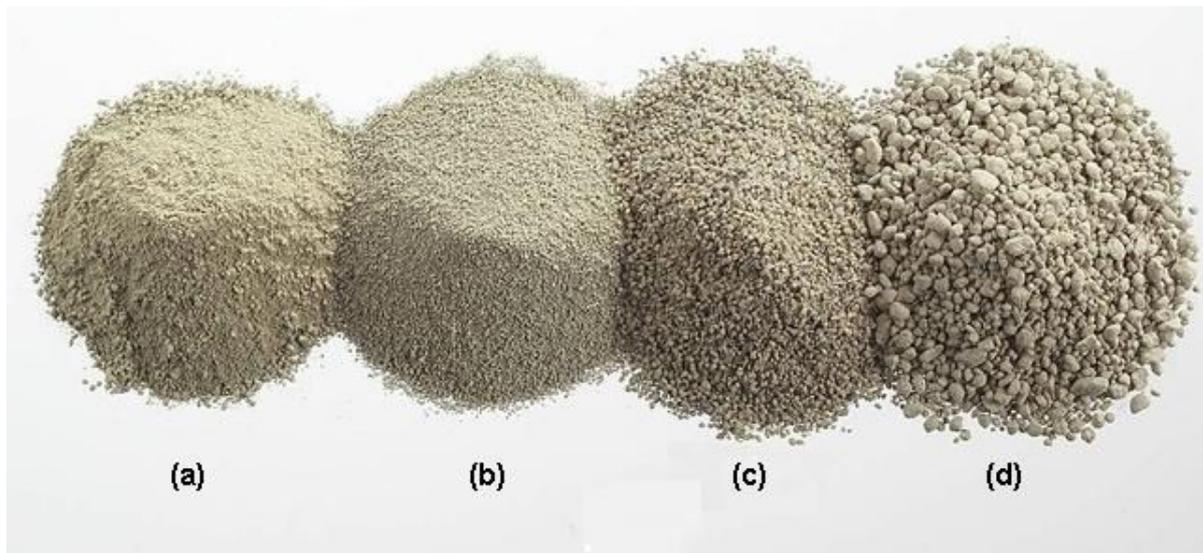


Figura 6. Zeólitas com granulometria de 0,07 mm. a 0,7 mm (a), granulometria de 0,2 mm a 0,7 mm (b), granulometria de 0,7 mm a 2,0 mm (c), granulometria de 2,0 mm a 5,0 mm (d)^[59].

Antes dos testes, a zeólita deve ser previamente lavada com água deionizada para remoção de partículas aderidas ao material e em seguida submetida ao processo de secagem em estufa. O tempo sugerido é de uma hora^[60] a uma temperatura de 100°C^[51]. Essas condições serão avaliadas e se necessário modificadas através do monitoramento da perda de massa das amostras em função das condições de secagem. Análises de ATG (Análises Termogravimétricas a temperaturas programadas) poderão auxiliar para a escolha das melhores condições experimentais. A etapa de secagem é importante, visto que permite a liberação controlada dos poros, anteriormente ocupados com água, permitindo que o processo de adsorção ocorra com maior eficiência.

- **Adsorbato: Efluentes**

Os experimentos devem ser realizados utilizando dois tipos de efluentes: efluentes sintéticos e efluentes reais. Os experimentos conduzidos com os efluentes sintéticos permitirão avaliar a eficiência das zeólitas variando de maneira conhecida tanto o número de espécies representativas de poluentes como as suas concentrações. Devem ser testados nessa etapa, amostras sintéticas cada vez mais complexas e avaliadas a influência da presença de certas espécies na eficiência do tratamento. O estudo com efluente sintético se faz necessário tendo em vista que os efluentes reais podem ter composições variadas dependentes da eficiência dos processos de tratamentos anteriores.

Os efluentes sintéticos devem ser preparados baseados nas análises dos efluentes reais, ou seja, deverão ser escolhidos compostos químicos representativos que possam simular o efluente real, porém com concentrações definidas e reproduzíveis. Para o preparo das soluções de efluentes sintéticos se deve utilizar reagentes de grau analítico e água destilada. Um exemplo de teste é proposto a seguir.

Para avaliar a eficiência das zeólitas na retenção dos íons, as concentrações das soluções devem ter concentrações variando de 5 a 200 mg.L⁻¹, valores característicos de um efluente real. Logo, devem ser preparadas soluções de várias concentrações dos íons contaminantes, conforme ilustra a Tabela 6. As soluções sintéticas contendo metais podem ser preparadas partindo-se de soluções padrão de 1000 mg.L⁻¹, concentração típica dos reagentes disponíveis comercialmente^[51,61]. Para a solução conter nitrogênio amoniacal (NH₄⁺), pode-se preparar uma solução a partir de cloreto de amônio (NH₄Cl)^[62] ou de sulfato de amônio (NH₄)SO₄^[40]. As soluções contendo fósforo (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻) serão preparadas a partir de soluções de ácido fosfórico H₃PO₄^[63].

Tabela 6. Exemplos de soluções de íons e suas respectivas concentrações iniciais.

Soluções padrões *	C ₀ (1)	C ₀ (2)	C ₀ (3)	C ₀ (4)	C ₀ (5)	C ₀ (6)
Concentração (mg.L ⁻¹)	5	10	20	50	100	200

* Elementos (íons): Cádmio (Cd²⁺), Chumbo (Pb²⁺), Cobre (Cu²⁺), Cromo (Cr³⁺ ou Cr⁶⁺), Fósforo (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻), Nitrogênio Amoniacal (NH₄⁺), Níquel (Ni²⁺), Zinco (Zn²⁺), ...

As amostras de efluente real serão coletadas a partir do efluente industrial após os tratamentos primário e/ou secundário. É importante ressaltar que, para poder avaliar a eficiência da zeólita em reter os compostos poluentes, a amostra do efluente real deve ser caracterizada anteriormente de acordo com as metodologias oficiais, conforme descritas anteriormente neste trabalho (página 17).

6.1.2. Execução do experimento

Os ensaios que visam estudar os equilíbrios de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato permitem definir a capacidade de adsorção das zeólitas e de obter as isotermas correspondentes a esses equilíbrios. Será descrito a seguir um método tradicional que é de tipo “batelada” com agitação *shaker* ou magnética.

Experimento do tipo batelada com agitação *shaker* ou magnética

Os ensaios descritos na literatura, chamados de banho finito ou em batelada^[51, 53, 61, 64], são realizados de forma simples. Adiciona-se uma certa quantidade de adsorvente aos efluentes, o sistema fica sobre uma mesa agitadora (agitador tipo *shaker*) ou magnética e coletam-se alíquotas do sobrenadante em intervalos de tempo variados. Tratando-se do efluente sintético, pode-se analisar o desempenho da zeólita utilizando soluções contendo somente um íon ou contendo vários, essa escolha irá depender de quais impurezas se desejam estudar, de acordo com as características do efluente real.

As condições experimentais (massa de zeólita, volume de efluente, quantidades de alíquotas e intervalos de tempo da amostragem) serão estabelecidas e otimizadas dependendo da natureza da zeólita empregada e da natureza do composto a ser retido. Baseando-se em experimentos descritos na literatura, sugere-se que esta parte experimental seja realizada empregando erlenmeyers contendo 100 mL do efluente (real ou sintético) e 1,0 g da zeólita escolhida^[53, 61]. A granulometria da zeólita indicada

para realizar testes com agitação *shaker* é pequena, utiliza-se na forma de pó, com frações < 850 μm ^[51].

É importante ressaltar que o pH das soluções deve ser ajustado para uma faixa que varia preferencialmente de 6 a 8, como veremos posteriormente. O pH pode ser ajustado com solução de NaOH após a adição do sólido^[65]. Em relação à temperatura, o estudo deverá ser realizado na temperatura ambiente (25 °C), tendo em vista que essa temperatura corresponde às condições de realização do tratamento em escala industrial.

O sistema deverá ficar sob um agitador tipo shaker ou magnético por diferentes tempos de contato (1, 2, 4, 6, 12, 24 h) a 225 rpm^[53,61]. A separação entre zeólita (fase sólida) e efluente (fase aquosa), pode ser realizada por centrifugação^[53], ou por filtração, utilizando papel filtro qualitativo^[38] sendo que devem ser utilizados filtros que não retenham metais pesados^[65]. Coletam-se alíquotas da fase aquosa em triplicata^[62] para a determinação das concentrações dos íons na fase aquosa, conforme os métodos descritos anteriormente.

Nestes testes de adsorção os parâmetros a serem avaliados são: influência de um ou mais íons em solução, tempo de contato e a variação da concentração dos contaminantes presentes.

6.1.3. Obtenção e apresentação dos resultados

6.1.3.1. Remoção dos íons

As alíquotas da fase líquida que foram retiradas após a execução dos testes deverão ser analisadas para determinar a concentrações finais dos íons em estudo. Para calcular a porcentagem de remoção dos íons pelas zeólitas, determina-se a diferença entre as concentrações inicial e final destes íons na solução, conforme a equação (6):

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (6)$$

onde C_0 é a concentração inicial do íon metálico na fase aquosa e C_t é a concentração final no tempo t , ou seja, antes e depois do tratamento com a zeólita, respectivamente^[53].

6.1.3.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são essenciais para se descrever as interações entre o adsorvente e o íon a ser removido da solução, sendo, portanto, muito úteis na otimização da utilização das mesmas, permitindo interpretar e prever os dados de adsorção por meio de equações empíricas relativamente simples^[66]. Como vimos, os dados das isotermas geralmente são obtidos após um certo tempo de equilíbrio^[53]. Os resultados devem ser expressos em massa de íons trocados (q) e os dados experimentais ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, amplamente utilizadas para analisar dados relacionados a tratamentos de efluentes^[67]. Pela análise dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se qual modelo representa melhor o mecanismo de adsorção. Nestes testes de adsorção em batelada, uma quantidade de adsorvente (zeólita) de massa conhecida (m) é misturada em um volume (V) de uma solução aquosa (efluente) de concentração inicial de soluto (C_0). A mistura de adsorvente e solução é mantida sob agitação e depois de um tempo t de

tratamento com a zeólita, temos a concentração final de soluto na solução (C_t)^[68]. A quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente (q), ou seja, a capacidade de adsorção (concentração do soluto no sólido), é expressa por $\text{mg íon}\cdot\text{g}^{-1}$ de zeólita, e é obtida pela equação (7)^[51,53]:

$$q = \frac{[(C_0 - C_t) \cdot V]}{m} \quad (7)$$

Pode-se ilustrar os resultados de adsorção dos íons de acordo com o tempo de contato ou também se pode representar em função da concentração inicial. A Figura 7 mostra um exemplo da literatura^[51].

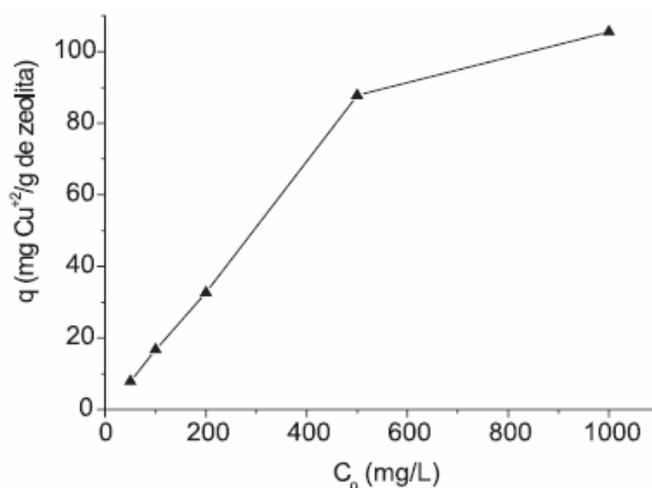


Figura 7. Quantidade de Cu^{2+} adsorvido em zeólita NaX pelo sistema *shaker* em função da concentração inicial^[51].

Representando os valores de q em função de C_t (q na ordenada e C_t na abcissa), obtém-se o gráfico chamado isoterma de adsorção. Essas isotermas que podem apresentar diversos perfis permitem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas isotermas típicas estão apresentadas na Figura 8.

A isoterma linear que passa pela origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido e que não existe um limite máximo para a capacidade do adsorvente. Isotermas convexas correspondem a um processo favorável, pois indicam que grandes quantidades de íons adsorvidos podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto^[39,69]. Para as isotermas côncavas, observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato. Para baixas concentrações essas curvas indicam que a adsorção não é favorável e isso quer dizer que, ao longo do leito, observam-se zonas de transferências de massa muito grandes. A isoterma que apresenta um comportamento constante independente da concentração,

irreversível, representa um caso limite das isothermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, é obtida uma excelente capacidade de remoção^[18].

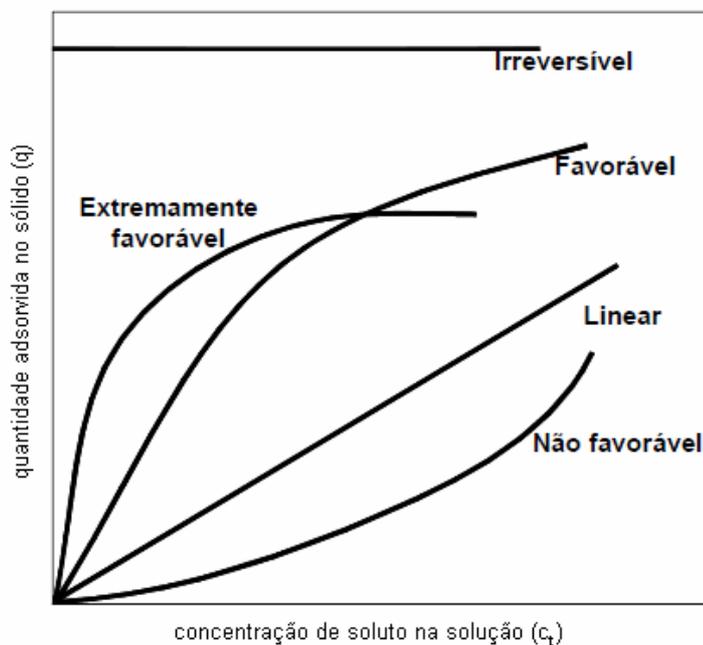


Figura 8. Formatos de isothermas^[18].

A expressão linear do modelo de Langmuir é dada por:

$$\frac{C_t}{q} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_t}{Q_0} \quad (1)$$

Um exemplo de linearização para o modelo de Langmuir encontrado na literatura^[66] é mostrado na Figura 9. Refere-se à adsorção de NH_4^+ em uma zeólita mordenita + clinoptilolita.

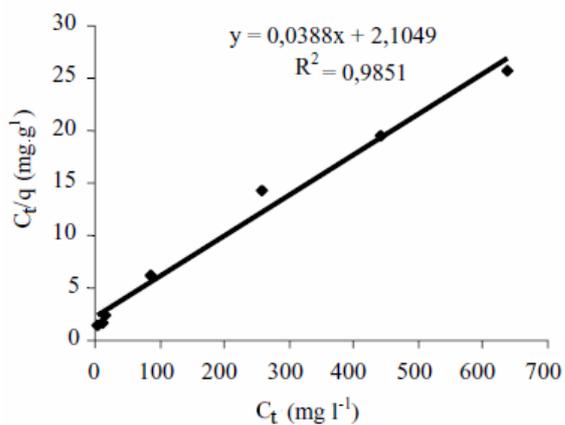


Figura 9. Linearização da isoterma de Langmuir^[66].

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação abaixo:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_t \quad (2)$$

Um exemplo de linearização para o modelo de Langmuir encontrado na literatura^[66] é mostrado na Figura 10. Também se refere à adsorção de NH_4^+ em uma zeólita mordenita + clinoptilólita.

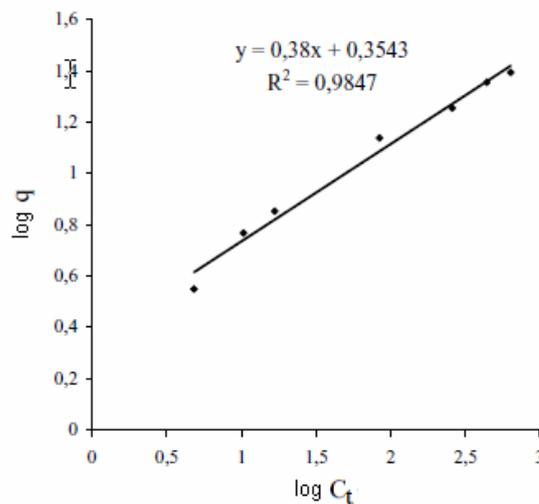


Figura 10. Linearização da isoterma de Freundlich^[66].

6.1.4. Regeneração

Como visto anteriormente, a regeneração da zeólita e sua posterior reutilização é um fator importante, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos. Para avaliar a possibilidade de regenerar o adsorvente em escala de laboratório é realizado um procedimento simples. A seguir, descreve-se um método aplicado: soluções aquosas de NaCl (20 g.L^{-1}), ajustadas a um pH em torno de 12 (com solução de NaOH) podem ser utilizadas como soluções regenerantes de zeólita^[70]. O sistema adsorvente + adsorbato deve ficar em repouso durante 60 minutos para haver a decantação da zeólita. A seguir, o adsorvente deve ser drenado e lavado com água destilada, e para a recuperação do mesmo, deve-se adicionar a este a solução de NaCl 20 g.L^{-1} . O sistema deve ficar sob agitação magnética por 30 min e a seguir permanecer por repouso em 72 h. Agora, as zeólitas recuperadas devem ser reutilizadas a fim de comparar a sua eficiência de remoção àquela obtida com as zeólitas novas^[62]. O ideal é repetir todos os procedimentos descritos no item 6.1.2 e confrontar os resultados com os obtidos anteriormente no item 6.1.3.

Outra possibilidade é que, zeólitas exaustas após a adsorção de nitrogênio amoniacal podem ser regeneradas com cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), onde o íon amônio é removido do material e convertido em amônia devido ao elevado pH da solução regenerante. Um problema que ocorre neste sistema de regeneração é a possibilidade de formação de precipitados de carbonato de cálcio no leito da zeólita e nas tubulações, logo não seria um método muito viável^[60]. As zeólitas podem ser igualmente regeneradas com soluções aquosas de sulfato de sódio (Na_2SO_4)^[40]. Porém, o método que emprega a solução de NaCl apresenta-se o mais eficiente para a regeneração de zeólita exausta. Uma alta concentração é requerida tanto para reverter o equilíbrio de troca iônica, quanto para manter baixo o volume da solução regenerante.

6.2. Planta Piloto

A execução do projeto em escala piloto é um estudo para obtenção de parâmetros adicionais para um possível projeto definitivo. Esse projeto será baseado nos resultados satisfatórios obtidos em escala de bancada.

Na escala piloto, os processos físico-químicos de tratamento de efluentes envolvendo adsorção são realizados comumente através da passagem do líquido a ser tratado por um leito de adsorvente mantido em um reator. Os principais tipos de reatores estudados e aplicados em processos de adsorção são: reator de leito fixo e reator de leito expandido (fluidizado), onde se coloca um sólido adsorvente (neste caso, zeólitas comerciais) em contato com uma alimentação fluida (efluente). Durante a pesquisa para preparar a metodologia a ser seguida para realizar testes em escala piloto, ambos tipos de reatores foram citados. Os reatores de leito fixo podem ser utilizados em duas formas distintas quanto ao fluxo, que pode ser descendente ou ascendente com uso de bomba peristáltica. Os dispositivos de leito fluidizado aparecem em publicações mais recentes^[18], seu desempenho supera os problemas associados ao aumento da perda de carga em reatores de leito fixo e também apresentam a maior transferência de massa entre as fases sólida e líquida, devido ao melhor contato que existe entre estas duas fases. Algumas características dos leitos fixos e fluidizados são mostradas na Figura 11. Este gráfico qualitativo descreve o comportamento da queda de pressão e da variação da altura do leito em função da velocidade, em leitos fixos e fluidizados. Analisando este gráfico verifica-se que, na região AB e A'B', em azul, que corresponde ao leito fixo, a altura do leito permanece constante e a queda de pressão aumenta com a velocidade. No caso do leito fluidizado, em vermelho, quando a velocidade do fluxo aumenta, inicia-se a fluidização nos pontos B e B', e nestas condições percebem-se pequenas variações no empacotamento do leito (D'), que vão aumentando com o aumento da velocidade do fluido (C'). A queda de pressão se estabiliza e não varia com o aumento da velocidade (DC).

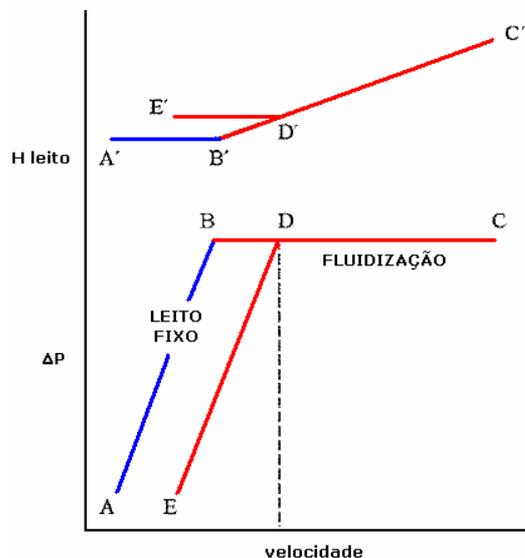


Figura 11. Gráfico qualitativo do comportamento da queda de pressão e da altura do leito em função da velocidade, em leitos fixos e fluidizados^[18].

O modelo escolhido para o caso de nosso trabalho será o de leito fixo com fluxo descendente, pois nesse caso, pretende-se testar, numa primeira etapa, o equipamento sem o auxílio de uma bomba peristáltica. Embora pareça ser um processo mais simples, existem várias características da dinâmica de adsorção que fazem a tarefa de modelagem e simulação particularmente difícil. Estas incluem a não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, os efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, a resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e o fenômeno de dispersão fluidodinâmica.

A maioria das operações de troca iônica e de adsorção em processo de escala piloto que são realizadas sob condições dinâmicas em reatores ou colunas de leito fixo^[69] podem ser operadas isoladamente (reator único), ou em múltiplas colunas (série ou paralelo)^[71]. Usualmente, a solução a ser tratada é aplicada no topo da coluna e retirada pelo fundo, sendo os grãos do material adsorvente retidos com o auxílio de um sistema de filtros no fundo da coluna.

Uma instalação típica^[72] para a realização do processo de adsorção a nível de piloto, consiste por exemplo, em uma coluna de adsorção de vidro, acrílico, ou PVC, com uma altura de 30 cm e um diâmetro de 2 cm, recheada com um leito de zeólita, de aproximadamente 12 cm de altura^[43], e uma proposta é apresentada na Figura 12. A granulometria da zeólita deve ser de tamanho intermediário, cita-se entre 0,25 a 1,0 mm^[23, 72].

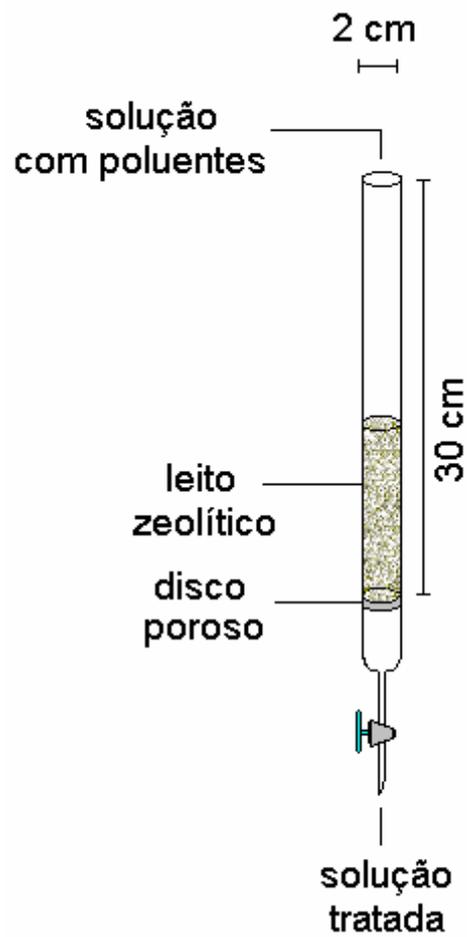


Figura 12. Modelo de coluna de adsorção para testes piloto.

Alternativamente, pode-se usar um sistema equivalente ao descrito anteriormente, porém adicionado de uma bomba peristáltica, o que permite variar de maneira controlada o fluxo do efluente que circula na coluna de zeólita (Figura 13).

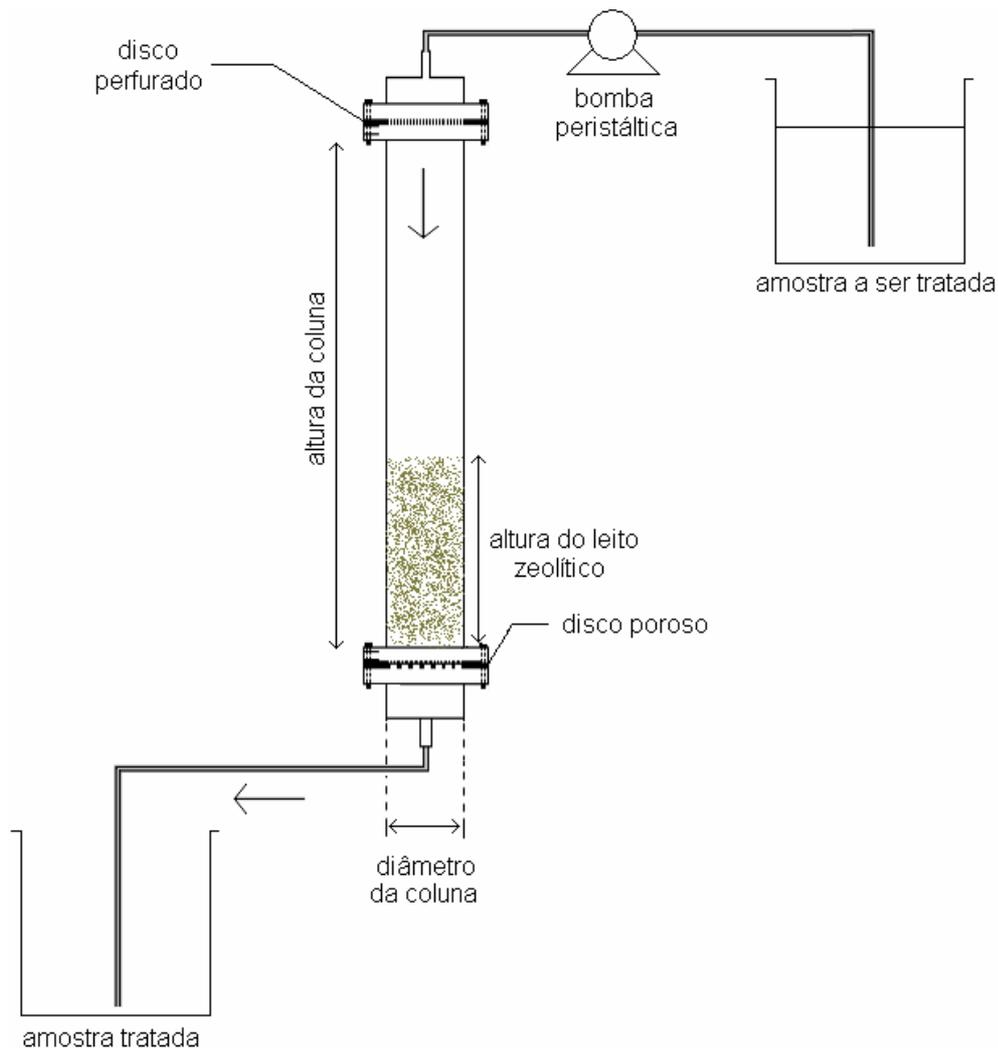


Figura 13. Modelo de coluna de adsorção com bomba peristáltica para testes piloto.

6.2.1. Curva de Ruptura

Devido ao tamanho da coluna, devem ser considerados, além das características de equilíbrio de adsorção entre adsorbato e adsorvente, as características de transferência de massa envolvidos durante a passagem do efluente através do leito de zeólita. Para isso, deve ser determinada a curva de ruptura (*breakthrough curve*)^[72].

Consideremos a solução líquida de concentração inicial C_0 , contendo um soluto, que atravessa continuamente de cima para baixo o leito poroso adsorvente inicialmente isento de adsorbato. Ao penetrar no leito, o soluto é adsorvido rapidamente, de sorte que o efluente sairá do leito sem soluto. Na medida em que o experimento se prolonga, o nível dentro do leito de zeólita que corresponde ao efluente sem soluto se afasta progressivamente do nível superior do leito conforme ilustrado pela sequência representada na Figura 14.

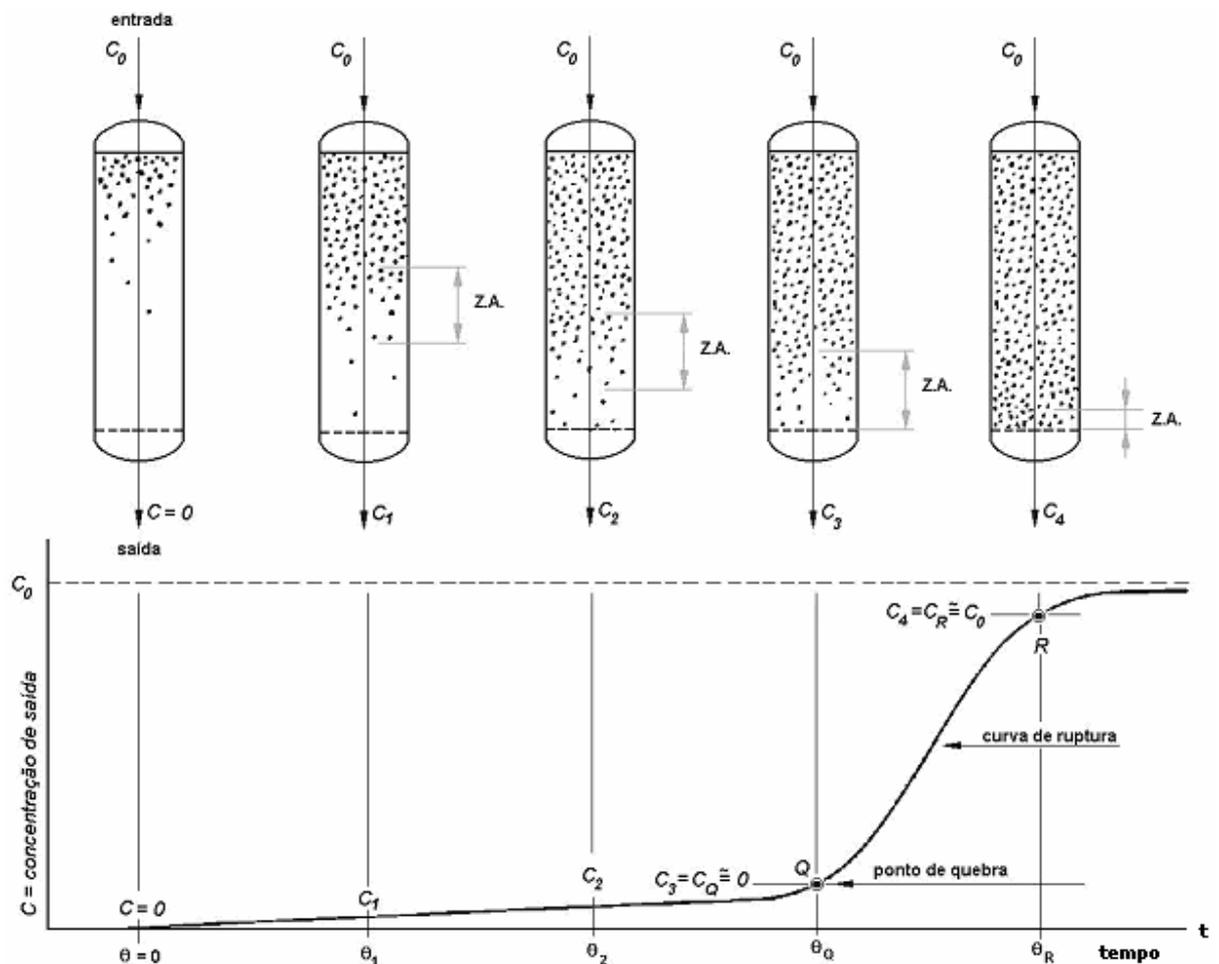


Figura 14. Exemplo de saturação do leito e da obtenção da curva de ruptura^[72].

Ao longo do tempo, ou em função da quantidade de efluente que circulou, a concentração do soluto na saída da coluna varia de zero para a concentração C_1 (concentração no tempo t). A variação dessa concentração também é representada na figura 15 em função de quatro etapas que ocorrem durante a colocação da coluna em regime. As primeiras alíquotas de efluente recolhidas em baixo da coluna têm concentração de soluto igual a zero. No instante θ_1 a parte superior do leito já se encontra saturada e o restante está adsorvendo soluto, porém não há mais adsorvente puro no leito. Assim sendo, a concentração C_1 de saída, apesar de ser muito menor do que a de entrada, já não mais é igual a zero. A maior parte da adsorção tem lugar numa camada relativamente pouco espessa de leito, chamada zona de adsorção (ZA) e na qual a concentração da solução decresce rapidamente desde praticamente C_0 até um valor bem próximo de C_1 . À medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade muito inferior à velocidade superficial da solução através do leito. No instante θ_2 a concentração C_2 de saída ainda é muito pequena e mais da metade do leito já se encontra saturada. No instante θ_Q a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída C_Q já tem um valor apreciável. Esse

instante será caracterizado como ponto de quebra (*breakpoint*), ou seja, *corresponde* ao volume no qual os solutos da alimentação aparecem no efluente, o que corresponde ao ponto relativo em que o leito de adsorvente começa a saturar. Dai em diante a concentração de saída aumenta rapidamente até que, no instante θ_R a solução sai com uma concentração praticamente igual à de entrada. Parte da curva de adsorção entre os instantes θ_Q e θ_R constitui a curva de ruptura (*breakthrough curve*). Se a solução continuar passando pelo leito após o instante θ_R haverá muito pouca adsorção adicional, uma vez que o leito já está praticamente em equilíbrio com a solução alimentada^[50, 64].

A curva de ruptura possui a forma da letra S. O formato dessa curva indica a resistência à transferência de massa, ou seja, se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de ruptura será inclinada; se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada. Uma boa curva de ruptura seria aquela que passa rapidamente do ponto de ruptura para o ponto de saturação do leito, indicando baixa resistência à transferência de massa^[64]. A curva e o ponto de ruptura dependem das propriedades do trocador iônico, da composição da solução alimentada e das condições operacionais^[18]. Com os dados de equilíbrio obtidos por estas curvas é possível, obter as isotermas que representam melhor as condições observadas em sistema contínuo e assim, quando a coluna opera em condições otimizadas, o tempo de ensaio da coluna se reduz, auxiliando na obtenção de dados experimentais^[69].

A seguir, um exemplo de uma curva de ruptura encontrada na literatura (Figura 15)^[72]. Este estudo foi realizado em uma coluna de 30 cm de altura e 2 cm de diâmetro, preenchida com 35 g da zeólita heulandita, na faixa granulométrica de 0,25 a 1,00 mm (leito zeolítico com cerca de 10 cm de altura). A curva de ruptura desse exemplo foi obtida com fluxo descendente de solução contendo íons Pb^{2+} .

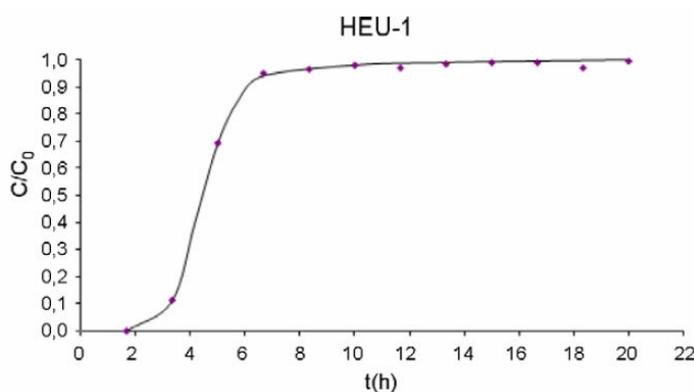


Figura 15. Curva de ruptura para Pb^{2+} ^[72].

O projeto de uma coluna leva em consideração muitos parâmetros. No entanto, deve-se ainda ressaltar que consideramos apenas a remoção de um único cátion. Dependendo dos resultados obtidos na escala laboratorial (influência da presença de vários cátions) soluções sintéticas com os íons separados ou juntos serão introduzidas para determinar as curvas de ruptura.

No caso do efluente de curtume, rico em cromo, cálcio, potássio, magnésio e principalmente sódio, ou seja, com a presença de íons competidores, as curvas individuais de ruptura (para um íon) podem ser alteradas significativamente devido à presença destes outros cátions. Quando há competição pelos sítios de troca, as zonas de transferência de massa tornam-se mais largas e os coeficientes de transferência de massa, menores. Neste caso, deve-se readequar a coluna, por exemplo, através do aumento da massa de adsorvente^[74].

7. DISCUSSÃO DOS ASPECTOS ABORDADOS

7.1. Escolha do processo tecnológico

Diversos parâmetros que foram abordados nos ensaios de remoção de poluentes devem ser analisados para avaliar o desempenho das zeólitas. Eles parâmetros incluem características relativas às zeólitas, aos efluentes e ao processo.

- **Efeito da zeólita escolhida:**

- **em relação à área específica**

Sólidos de elevada área específica apresentam maiores índices de adsorção, tendo em vista que possuem maior área disponível por massa de sólido para reações entre os sítios superficiais e os poluentes em solução^[65].

- **em relação à relação Si/Al**

Quanto menor a relação Si/Al da composição da zeólita, melhor será o desempenho da zeólita, pois maior será a capacidade de troca catiônica da mesma.

- **em relação à estrutura do poro**

A estrutura dos poros é um fator de importância, tendo em vista que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho molecular do adsorbato serão efetivos no processo^[65].

- **em relação à distribuição granulométrica**

A escolha da granulometria dos sólidos utilizados como adsorventes é essencial para a eficiência e o custo dos processos de adsorção^[65]. O tamanho das partículas do material adsorvente é uma característica muito importante, pois a capacidade de adsorção aumenta com a elevação da área específica, que por sua vez, decorre da redução do tamanho das partículas. Estudos a nível laboratorial (*shaker*) que avaliaram a influência da variação da granulometrias sobre o processo de adsorção mostraram que os melhores resultados são obtidos quando o tamanho de partícula é o menor possível. Esse efeito é correlacionado com ao aumento da área específica que permitem uma melhor acessibilidade do efluente aos cátions do adsorvente responsáveis pela retenção dos cátions poluentes por troca iônica^[51, 53, 75].

A Figura 16 é resultado de um experimento encontrado na literatura^[51], realizado em um sistema *shaker*, empregando diferentes granulometrias de zeólitas para acompanhar a adsorção de Cu^{2+} . Observa-se o efeito discutido acima, zeólitas um tamanho inferior foram mais eficazes nesse sistema.

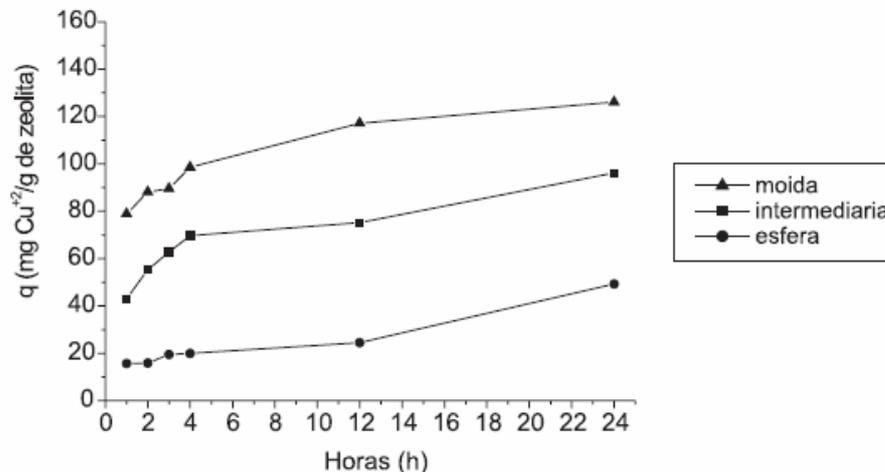


Figura 16. Quantidades adsorvidas de Cu^{2+} em NaX com diferentes granulometrias no sistema *shaker*, utilizando uma solução de 1000 mg/L com diferentes tempos de contato^[51].

Logo, para a utilização em sistemas bateladas, tamanhos menores de partículas (frações em pó, com granulometria $< 850 \mu\text{m}$)^[51] são indicados. Mas, devido à perdas de cargas quando são usados sólidos finamente divididos para sistemas de leito fixo, sugere-se a utilização de tamanhos intermediários de partículas, para minimizar a resistência ao fluxo^[51]. Para otimizar a permeabilidade através das partículas da zeólita na coluna os autores concluíram que para um processo de extração contínuo deve ser necessário o uso de uma zeólita de tamanho intermediário (variando desde 0,25, 0,60, 0,85 a ,00 mm)^[23]. Partículas muito pequenas e de densidade de empacotamento elevada resultam em perda de carga excessiva. A dimensão da partícula sólida e a densidade de empacotamento devem assumir valores que permitem o sistema operar nas condições fluidodinâmicas adequadas, enquanto, partículas muito grandes em conjunto com densidade de empacotamento muito baixa, resultam na formação de canais preferenciais de escoamento^[69].

- em relação ao tipo

Para a escolha de zeólitas naturais ou sintéticas, cabe ressaltar que o baixo custo das zeólitas naturais tem proporcionado e estimulado o desenvolvimento desses sistemas de tratamento mais baratos. Em 2006, relataram que nos Estados Unidos os preços de zeólita natural para utilização industrial variaram de 30 a 70 dólares por tonelada de produtos de granulometria mais grosseira (abaixo de 40 *mesh*) e de 50 a 120 dólares por tonelada de produtos mais finamente moídos (40 a 325 *mesh*)^[76]. Sendo que a moeda norte americana fechou aquele ano valendo R\$ 2,136, os preços variavam em torno de R\$ 64,08/ton a 256,32/ton, ou seja, R\$ 0,06/kg a R\$ 0,26/kg. Porém, uma das zeólitas naturais que é comercializada atualmente na região possui o valor de R\$ 9,30/kg, provavelmente devido à taxas de importações e lucros. Zeólitas sintéticas possuem um maior valor comercial, justamente por suas propriedades (elas contêm menos impurezas e uma maior perfeição cristalina). Trabalhos citam o valor de zeólita sintética do tipo 4A ou 5A a um custo de R\$ 19,24/kg^[53]. Mas com certeza, a síntese de zeólitas deve crescer cada vez mais, principalmente pelas pesquisas

recentes que estão sendo realizadas, que descrevem sínteses a partir de matérias primas naturais, como cinza de carvão^[53] e casca de arroz^[52], que de resíduos são transformados em zeólitas.

- **Efeito do tempo de contato e agitação entre adsorvente/adsorbato**

Como vimos, no processo descontínuo, a operação é feita em um reator batelada, onde o extrator é agitado com a solução a ser tratada. O tempo de contato ideal deve ser determinado para cada tipo de sistema, adsorvente e adsorbato. A concentração do adsorbato que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do poluente da solução. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está adsorvendo^[53]. Então, tem sido observado que a taxa de remoção é proporcional ao tempo de contato, até ser atingido este estado de equilíbrio. Além do tempo de contato, a velocidade de agitação do meio reacional em um sistema batelada foi determinante para a otimização do processo de remoção^[23].

- **Efeito do efluente**

- **em relação à natureza do efluente**

Houve casos onde os valores de remoção de íons obtidos utilizando efluentes sintéticos foi maior do que os obtidos quando foram utilizados efluentes reais. Esses resultados foram atribuídos à presença no efluente real de óleo, colóides, etc., provocando a diminuição da eficiência da adsorção^[65]. Porém, o uso de zeólitas em estação de tratamento de efluentes já é um processo existente e empregado devido aos resultados excelentes geralmente obtidos^[77].

- **em relação ao pH**

O pH tem um impacto significativo na remoção dos íons metálicos pela zeólita já que ele pode influenciar o caráter dos íons trocáveis e o caráter da própria zeólita. Durante os processos de adsorção e em soluções ácidas, ocorre a competição entre os cátions e os prótons para o processo de troca iônica nos sítios da zeólita e em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação dos íons metálicos (devido ao limite de solubilidade dos metais) junto com a troca iônica. Em relação à estrutura, a zeólita degrada apreciavelmente em $\text{pH} < 2$ e $> 9,5$, com correspondente perda de espécies alumínio^[51, 53]. De forma geral, os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos. A protonação é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da CTC e, em alguns casos, o colapso da estrutura^[23].

A adsorção do íon amônio é dependente do pH do meio aquoso, principalmente por causa da reação de equilíbrio ácido-base (Brønsted-Lowry) que ocorre entre este íon e a amônia (substância gasosa altamente solúvel em água). Assim, a adsorção deste íon seria favorecida até $\text{pH} = 7$, ou seja, a capacidade de troca catiônica de zeólitas permanece aproximadamente constante até este pH. Para uma operação ótima do processo, este deve permanecer num valor próximo de 7 ou levemente abaixo, mas em $\text{pH} = 8$ a capacidade é ligeiramente menor mas é considerável^[78]. Para os metais pesados,

deve se ter um cuidado particular em relação à faixa de pH utilizada, tendo em vista que pode ocorrer a precipitação de muitos cátions. Os íons mais comuns, como Ni^{2+} e Co^{2+} precipitam em $\text{pH} \approx 8$; Zn^{+2} , Pb^{2+} e Hg^{2+} precipitam em $\text{pH} \approx 7-8$; Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} precipitam em $\text{pH} \approx 7^{[79]}$. Para o fósforo, quanto maior o valor de pH, maior a precipitação de fósforo e conseqüentemente maior será a formação de lodo. Verifica-se aqui então, a necessidade de trabalhar em uma faixa de $\text{pH} < 8$ para evitar a precipitação^[64, 80].

Conforme a legislação ambiental vista anteriormente, CONSEMA Nº 126/2006, o pH do efluente deverá ser lançado ao meio ambiente dentro de uma faixa que varia de 6 a 9. Mas, de acordo com as restrições estabelecidas acima, para a realização dos estudos se deve adotar preferencialmente o intervalo de pH de 6 a 7^[23]. Assim, busca-se uma melhor remoção dos poluentes e um enquadramento dentro do padrão estabelecido.

- em relação à temperatura

O estudo será realizado na temperatura ambiente, condição experimental que corresponde às condições de execução em escala industrial. Na literatura encontram-se testes realizados em temperaturas maiores^[51], mas neste trabalho não há motivo para realizar ensaios que não sejam na temperatura ambiente. Geralmente, os sistemas de adsorção mostram que, com o aumento da temperatura, a quantidade de material adsorvido pelo adsorvente diminui de maneira considerável^[68], portanto esse resultado valida a nossa escolha. Conforme visto, a legislação só permite o lançamento no meio ambiente de efluentes em temperaturas inferiores a 40 °C, sendo que adicionalmente, a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura.

- em relação à concentração de poluentes

Um aumento da concentração de entrada na fase fluida provoca a sua saturação em um tempo menor, o que corresponde a uma diminuição do ponto de ruptura.

- em relação à vazão

O efeito da vazão de operação provoca uma forte influência nas resistências difusionais. Desta maneira, um aumento da vazão resulta numa redução da zona de transferência de massa. O aumento da vazão é acompanhado pela diminuição da capacidade de retenção da coluna, devido ao fato do tempo de residência do fluido no leito ser menor^[81]. Nota-se então que, quanto menor a vazão maior a remoção. Porém, é necessário avaliar a vazão ideal uma vez que um processo muito lento pode ser inviável em situações práticas e um muito rápido pode reduzir a capacidade de adsorção/troca iônica.

• Efeito da razão massa de zeólita/volume de adsorvente

A relação da massa de zeólita por volume de solução é um importante fator para melhor eficiência de remoção do elemento desejado. Assim quanto maior for a razão massa de zeólita/volume da solução melhor será a eficiência de remoção dos íons. O aumento da altura do leito da zeólita melhora a eficiência de remoção, embora se observe que a queda de pressão aumente.

- **Ordem de seletividade**

A ordem de seletividade pode ser resultado de vários fatores que influenciam o comportamento da troca de íons nas zeólitas, como por exemplo, a energia livre de hidratação, o tamanho dos íons hidratados e a interação cátion-superfície do material adsorvente. Quando um trocador de íons tal como a zeólita é colocada em uma solução contendo íons, sua preferência será dependente da combinação de dois fatores principais: a energia livre de hidratação e o tamanho do raio iônico hidratado. Metais com altas energias de hidratação preferem permanecer em solução, onde suas necessidades de hidratação podem ser satisfeitas. Em contrapartida, metais com baixas energias de hidratação são mais facilmente adsorvidos^[53]. Ou seja, existem diferentes ordens de seletividade para adsorção de íons por zeólitas encontradas em literatura, e essas se devem principalmente às diferenças dos materiais adsorventes utilizados, nas técnicas experimentais usadas e de acordo com os solutos. Mas em geral, a eficiência de remoção das zeólitas não é afetada pela presença de mais de um poluente em solução^[82].

- **Estudos de recuperação da zeólita (dessorção)**

Regeneração é o termo usado para descrever todos os processos que são utilizados para recuperar a capacidade de adsorção da zeólita exausta^[71]. Tipicamente, parte da capacidade de adsorção da zeólita é perdida no processo de regeneração, dependendo da natureza dos compostos sendo adsorvidos e do método de regeneração utilizados. Alguns estudos observam que o adsorvente recuperado apresenta uma capacidade de aproximadamente 90%^[62] a 95%^[83] comparada àquele nunca utilizado, e no terceiro ciclo de regeneração ainda apresentava uma capacidade de adsorção de 80%^[23]. Mas houve casos em que, com a utilização de soluções aquosas de NaCl, não observou-se a perda da capacidade de remoção após obtenção de cinco curvas de ruptura e quatro processos de regeneração (ciclos) consecutivos, e ainda que, após a primeira regeneração, a capacidade de remoção do leito aumentou, o que foi chamado de uma “ativação” da zeólita^[70]. A regeneração e reutilização do adsorvente é um fator importante, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos.

Os poluentes presentes na solução extraída podem ser separados por meio de reações de precipitação, e serem encaminhados juntamente com o lodo que foi produzido nas outras etapas da ETE^[64]. Às vezes, dependendo do poluente (se for algum metal de maior valor agregado), a possibilidade de recuperação é uma boa alternativa, pois ali o metal encontra-se bastante concentrado.

- **Sugestões para a disposição da zeólita saturada**

Cabe ressaltar que, assim como existe a legislação para efluentes líquidos (discutida nesta monografia), existe legislações ambientais específicas para resíduos sólidos (armazenamento, transporte, disposição final) que também devem ser rigorosamente cumpridas pelas empresas^[84]. Segundo a Norma ABNT NBR 10004, as classes de Resíduos Sólidos são: Classe I (Perigosos), Classe II (Não inertes) e Classe III (Inertes). Segundo testes semelhantes já realizados^[85,86], as zeólitas

saturadas de contaminantes após o tratamento dos efluentes podem ser descartadas em aterro comum como resíduo classe II ou III (conforme as normas complementares, ABNT NBR 10005 e 10006). Isso se justifica pelo fato de que as fortes forças responsáveis pela adsorção impedem a lixiviação dos íons metálicos no lençol freático ou em águas superficiais das proximidades^[53]. Estas informações de que os metais adsorvidos não são lixiviados são encontradas em artigos e no sítio eletrônico da empresa^[57] que comercializa as zeólitas.

Porém também há na literatura citações que afirmam que a zeólita utilizada e sem mais possibilidade de regeneração seria classificada em resíduo Classe I. Do ponto de vista econômico, não é necessariamente a rota mais barata, pois os custos de descarte são grandes (altos preços por tonelada, frete, etc.) e de ponto de vista ambiental significa a geração de mais poluentes^[64].

Uma outra alternativa, mais “ecológica”, seria a de que as zeólitas após esgotamento de sua vida útil, podem a princípio, serem enviadas ao co-processamento^[87], em conformidade com a Resolução CONAMA Nº 264/1999^[88].

7.1. Simulação para aplicação em uma ETE e avaliação econômica

Na Figura 17 encontra-se uma proposta para o uso deste tratamento terciário em uma Estação de Tratamento de Efluentes. O efluente já tratado por outros processos (por exemplo, após o processo de decantação) deve ser encaminhado para colunas de adsorção, ou seja, reatores com leito de zeólitas. Já que o processo em leito fixo pode vir apresentar inconvenientes tais como perda de carga e queda de pressão (devido à compactação do leito), sugiro que o processo seja realizado com várias colunas em paralelo, até mesmo para dar conta da vazão de efluente. Tendo em vista que no topo das diversas colunas são colocadas válvulas (torneiras), esse dispositivo poderá igualmente permitir um funcionamento dos reatores com tempos iniciais defasados, ou seja, permitindo que no momento de saturação de um dos leitos ele fique parado a fim de realizar o ciclo de dessorção (regeneração) do adsorvente, enquanto os demais continuarão trabalhando no ciclo de adsorção. Para evitar, ou amenizar a formação de canais preferenciais de escoamento do efluente o reator deve possuir uma tela perfurada na zona de dispersão, na região que precede a entrada do fluxo descendente, a fim de garantir uma distribuição uniforme do efluente. No final da coluna, recomenda-se colocar algum material a fim de reter o material adsorvente, como filtro de pano, esponja ou brita.

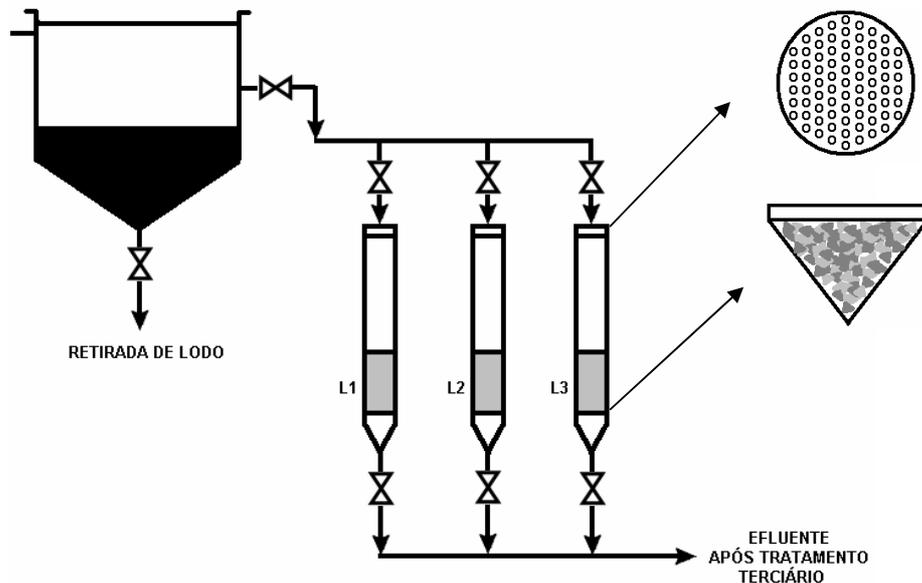


Figura 17. Proposta para tratamento terciário de efluentes com zeólitas, utilizando divisor de fluxo de alimentação.

As colunas podem ser construídas de materiais como aço inoxidável ou PVC. O projeto definitivo de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, e muitas vezes verifica-se a importância dos modelos matemáticos, que se apoiando nos dados experimentais obtidos em escala laboratorial, conseguem reduzir os custos de implantação de tal operação. Encontram-se na literatura tais procedimentos para o caso de adsorção por meio de modelagem matemática^[46, 68].

A seguir, segue uma simulação aproximada de materiais e de custo para aplicar o tratamento terciário proposto:

- reator/coluna:

Características: aço inox, altura de 150 cm, diâmetro de: 60 cm, ponta cônica.

Custo aproximado: R\$1500/cada.

- zeólitas:

Características: zeólita do tipo natural (podendo ser uma das três marcas comerciais citadas devido à semelhança das propriedades), granulometria de 0,4 a 1,0 mm.

Custo aproximado: R\$ 9,30/kg o quilo.

- brita:

Características: nº 2 ou nº 3.

Custo aproximado: nº2 R\$ 65,00/m³ ou nº3 R\$59,00/m³

- esponja:

Características: 18 x 12 x 5cm

Custo aproximado: R\$18,00/fardo com 20 unidades

- instalações e custos gerais

Características: mão de obra, encanamentos, etc.

Custo aproximado: R\$2000,00

Utilizando três colunas de adsorção com um leito de aproximadamente 50 cm de zeólitas num processo de percolação, incluindo as britas e esponjas para colocar na parte inferior do leito e considerando também as instalações e outros custos gerais, será necessário um investimento de aproximadamente R\$ 10400,00.

Baseado nessa avaliação econômica pode-se considerar que o investimento financeiro necessário é razoável, mas acessível, tendo em vista os ganhos que serão acrescentados ao processo industrial em termo de respeito da legislação e na gestão ambiental são necessários e fundamentais.

8. CONCLUSÃO

- Com alguma frequência aparecem na mídia acidentes ambientais provocados por lançamentos de efluentes líquidos industriais sem tratamento em corpos d'água. A falta de adequação das empresas à legislação ambiental, o seu não licenciamento ou ainda a sua funcionalidade clandestina são os principais motivos da ocorrência destes desastres. Para combatê-los, é necessária uma fiscalização mais efetiva por parte das autoridades governamentais e o tratamento adequado destes efluentes por parte das indústrias.

- Também é verdade que muitas empresas estão cada vez mais atuantes para minimizar os impactos que causam ao meio ambiente, tanto por sua conscientização, mas também pela questão de espaço de mercado e pelo impacto comercial que representa obter um selo de conformidade em relação ao meio ambiente. Porém como citado anteriormente, ainda existem problemas ambientais que persistem e estes devem ser eliminados. Muitas vezes pequenas modificações e pequenos investimentos poderiam levar as indústrias a tratarem o seu efluente de maneira adequada, mantendo a sua emissão dentro dos parâmetros permitidos segundo legislação ambiental.

- Neste projeto foi sugerida uma solução simples e de pequeno custo de investimento, mas que visa alcançar os padrões de lançamento de efluentes: um tratamento terciário com o uso de zeólitas.

- Deve ser também ressaltado o fato que se este projeto for implantado em indústrias, o operador com uma qualificação técnica (por exemplo oriundo de um curso técnico) não encontrará dificuldades em acompanhar este tratamento terciário na ETE. Não é um procedimento considerado perigoso, mas ressalvo que o mesmo deve ser realizado de acordo com as normas de segurança.

- Um ponto que pode ser considerado negativo neste tipo de tratamento terciário proposto é que, por se tratar de um processo físico, ele não resolve o problema de maneira definitiva: o processo permite uma depuração das substâncias contaminantes, mas as mesmas não são degradadas ou eliminadas, são apenas transferidas e estocadas numa nova fase sólida em concentrações maiores. Porém, as zeólitas são materiais que apresentam uma saturação muito lenta e que ainda apresentam a possibilidade de regeneração e reciclagem. Uma outra forma de recuperar os agentes contaminantes será a partir da solução aquosa usada para a regeneração, por evaporação, pode-se recuperar esses compostos.

- Cabe ressaltar que estar de acordo com a Legislação Ambiental é uma obrigação legal das empresas que possuem Licença de Operação. O processo de adequação é burocrático, mas pode ser simplificado quando as empresas buscam trabalhar com o órgão ambiental desde o início de suas instalações, procurando de forma transparente as soluções para o desenvolvimento sustentável de suas atividades, visando o respeito do meio ambiente, que é o real objetivo de tudo e qualquer intervenção humana.

- Diante de toda a pesquisa realizada e de toda metodologia proposta a ser seguida, pode-se inferir que o tratamento terciário de efluentes líquidos industriais com o uso de zeólitas apresenta grande probabilidade de obtenção de resultados positivos. Porém, para comprovar a veracidade e eficiência deste método é necessário realizar as etapas propostas neste projeto.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.historiadomundo.com.br/idade-moderna/revolucao-industrial.htm> (acessado em setembro de 2010).
- [2] FRANCO, T., DRUCK, G., *Padrões de industrialização, riscos e meio ambiente*. Ciência & Saúde Coletiva, v. 3, n. 2, p. 61-72, 1998.
- [3] PRADO, A. G. S, *Química Verde, os desafios da química do novo milênio*. Química Nova, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.
- [4] YOUNG, C. E. F., LUSTOSA, M. C. J., *Meio Ambiente e competitividade na indústria brasileira*. Revista de Economia Contemporânea, v. 5, n. 1, p. 231-259, 2001.
- [5] http://www.inmetro.gov.br/gestao14001/Rel_Certificados_Validos.asp?Chamador=INMETRO14&tipo=INMETROEXT (acessado em setembro de 2010).
- [6] NASCIMENTO, L. F. M., POLEDNA, S. R. C., *O processo de implantação da ISO 14000 em empresas brasileiras*. Anais do XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Curitiba, outubro, 2002.
- [7] CARVALHO, J. L. M., TOLEDO, J. C., *Reestruturação Produtiva, Programas da Qualidade e Certificações ISO 9000 e ISO 14000 em Empresas Brasileiras: Pesquisa no Setor Químico/Petroquímico*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 4, p. 179-192, 2000.
- [8] OLIVEIRA, A. I. A., *Introdução à Legislação Ambiental Brasileira e Licenciamento Ambiental*. Lúmen Júris, Rio de Janeiro, 2005.
- [9] Revista Momento Ambiental, n. 3, p. 4-5, Joinville, 2009.
- [10] BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. *Política Nacional do Meio Ambiente*. Diário Oficial da União, Brasília, 02/09/81.
- [11] Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resoluções do Conama: resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008*. Brasília, 2 ed., 928 p., 2008.
- [12] <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm> (acessado em setembro de 2010).
- [13] BRASIL. Resolução CONAMA nº 237, de 19 de dezembro de 1997. *Regulamenta os aspectos de licenciamento ambiental estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente*. Diário Oficial da União, Brasília, 22/12/1997.
- [14] Manual de Licenciamento Ambiental. *Guia de procedimentos passo a passo*. SEBRAE, Rio de Janeiro, 2004.
- [15] <http://www.fepam.rs.gov.br> (acessado em outubro de 2010).
- [16] ABNT NBR 9800: *critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário*. Rio de Janeiro, 1987. 6 p.
- [17] PEREIRA, J. A. R., *Geração de resíduos industriais e controle ambiental*. <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/saber/josealmirfinal.pdf> (acessado em outubro de 2010.)

- [18] HOMEM, E. M. Dissertação: *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*. UNICAMP, Campinas, 2001.
- [19] <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp> (acessado em outubro de 2010).
- [20] <http://www.standardmethods.org> (acessado em outubro de 2010).
- [21] GUTIÉRREZ, M. T. O., *Zeólitas: características y propiedades*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México. <http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin%28PDF%29.pdf> (acessado em outubro de 2010).
- [22] LUZ, A. B., *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995.
- [23] AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S., *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- [24] MONTE, M. B. M., RESENDE, N. G. A. M., *Zeólitas naturais*, CETEM. Rio de Janeiro, 2005.
- [25] SCHUCHARDT, U., LUNA, F. J., *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. Química Nova. São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- [26] BRAGA, A. C., MORGON, A. H., *Descrições estruturais cristalinas de zeólitos*. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- [27] OLIVEIRA, C. R., Dissertação: *Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada*. UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- [28] CINCOTTI, A., LAI, N., ORRÚ, R., CAO, G., *Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling*. Chemical Engineering Journal, v. 84, n. 3. p. 275-282, 2001.
- [30] CORMA, A., *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. Chemical Reviews, v. 97, n. 6, p. 2373-2420, 1997.
- [31] SHERMAN, J. D., *Synthetic zeólitas and other microporous oxide molecular sieves*. PNAS, v. 96, n. 7, p. 3471-3478, 1999.
- [32] AFONSO, J. C., PONTES, A. B., SANTOS, E. S., MENEZES, M. S., AGUIAR, R. M., *Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas*. Química Nova, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004.
- [33] NÓBREGA, G. A. S., Monografia: *Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção*. UFRN, Natal, 2001.
- [34] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. Pure & App. Chem., v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- [35] FIGUEIREDO, J. L., *Catalise heterogenea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [36] GATES, B. C., *Catalytic chemistry*. John Wiley, New York, 1992.
- [37] EVERETT, D. H., *Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface*. Pure & App. Chem., v. 58, n. 7, p. 967-984, 1986.
- [38] SANTOS, F. A., Dissertação: *Uso das escamas da pinha da Araucária angustifolia para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia*. PUCRS, Porto Alegre, 2007.

- [39] FUNGARO, D. A., SILVA, M. G., *Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água*. Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.
- [40] ENGLERT, A.H., Dissertação: *Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leite expandido/fluidizado*. UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- [41] WEBER, W. J., *Physicochemical processes for water quality control*. John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [42] MENDONÇA, L. A., Dissertação: *Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas*. UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [43] BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, 18/03/2005.
- [44] Resolução CONSEMA nº 01, de 20 de março de 1998. *Especifica novas condições e exigências para o sistema de Automonitoramento de Atividades Poluidoras Industriais localizadas no Estado do Rio Grande do Sul*.
- [45] Resolução CONSEMA nº 128, de 24 de novembro de 2006. *Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul*.
- [46] BORBA, C. E., Dissertação: *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leite fixo*. UNICAMP, Campinas, 2006.
- [47] GASPAR, A. T. F. S., Dissertação: *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. UNICAMP, Campinas, 2006.
- [48] MACHADO, I. A., Dissertação: *Tratamento terciário de efluentes de estações de tratamento por lodo ativado para fins de reuso como água de reposição em torres de resfriamento*. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2006.
- [49] ECCLES, H., *Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?* Tibtech, v. 17, p. 462, 1997.
- [50] SARDÁ, L. G., Monografia: *A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos*, UFSC, Florianópolis, 2006.
- [51] PERGHER, S. B. C., CAOVILO, M., DETONI, C., MACHADO, N. R. C. F., *Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria*. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005.
- [52] PETKOWICZ, D. I., Dissertação: *Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise*. UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [53] IZIDORO, J. C., Dissertação: *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. USP, São Paulo, 2008.
- [54] <http://www.klintex.com.br> (acessado em outubro de 2010).
- [55] <http://www.watercel.com.br> (acessado em outubro de 2010).
- [56] <http://www.calcitec.com.br> (acessado em outubro de 2010).

- [57] MIOTTO, D. M., M., MACHADO, N. R. C. F., *Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos*. Acta Scientiarum, v. 24, n. 6, p. 1627-1635, 2002.
- [58] SOUZA, K. C., CAMPOS, M. L., MIQUELLUTI D. J., (3); CAMPOS, K. A., SILVEIRA, C. B., ALMEIDA, J. A., DORS, P., *Remoção de Cobre por Zeólitas Naturais e Diatomitas*. Anais do XXIX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Guarapari, setembro, 2010.
- [59] <http://www.directindustry.es/prod/verdi-spa/zeolitas-naturales-60182-429070.html> (acessado em novembro de 2010).
- [60] M. S. F. MARELLA, M. S. F., SILVA, M. G. C., *Processo de Remoção de Cádmi em Zeólita*. Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, 2005.
- [61] JIMENEZ, R. S., BOSCO, S. M. D., CARVALHO, W. A., *Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares*. Química Nova, v. 27, n. 5, 2004.
- [62] HIGARASHI, M. M., KUNZ, A., MATTEI, R. M., *Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolas pré-tratados*. Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.
- [63] CHAO, I. R. S., Dissertação: *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. USP, São Paulo, 2006.
- [64] ZAMBON, G. A., Dissertação: *Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita*. UNICAMP, Campinas, 2003.
- [65] FÉRIS, L. A., Tese: *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- [66] SARIOGLU, M., *Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite*. Separation and Purification Technology, v. 41, p 1-11, 2005.
- [67] TURABIK, M., KUMBUR, H., *Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of a basic dye on bentonite*. Fresenius Environ. Bull, v. 14, p. 1105, 2005.
- [68] BRINQUES, G. B., Dissertação: *Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto*. UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- [69] Kleinübing, S. J., SILVA., M. G. C., *Removal of lead in fixed bed using natural zeolite clinoptilolite*. Science & Engineering Journal, v. 15, n. 2, p. 83-89, 2005.
- [70] DEMIR, A., GÜNAY, A., DEBIK, E., *Ammonium removal from aqueous solutions by ion-exchange using packed bed natural zeolite*. Water SA, v. 28, n. 3, p. 329-339, 2002.
- [71] NASCIMENTO, M. R. L., Dissertação: *Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica*. UFSCar, São Carlos, 1998.
- [72] Benjamin CALVO, B., CANOIRA, L., MORANTE, F., BEDIA, J. M. M., VINAGRE, C., GONZALES, J. E. G., ELSEN, J., ALCANTARA, R., *Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeólitas*. Journal of Hazardous Materials, v. 166, p. 619-627, 2009.
- [73] COSTA, C. A., SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J., *Remoção de metais por subproduto de carvão*. Saneamento Ambiental, v. 59, p. 50-56, 1999.

- [74] <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulos.htm> (acessado em outubro de 2010).
- [75] WEN, D., HO, Y. S., TANG, X., *Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite*. J. Hazard. Mater., v. 133, p. 252-256, 2006
- [76] BERNARDI, A. C. C., MONTE, M. B. M., PAIVA, P. R. P., WERNECK, C. G., HAIM, P. C., POLIDORO, J. C. *Potencial de uso de zeólitas na agropecuária*. Embrapa, São Carlos, 2008.
- [77] WANG, S., PENG, Y., *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 11-24, 2010.
- [78] PERUZZO, L. C., Dissertação: *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. UFSC, Florianópolis, 2003.
- [79] <http://www.iqm.unicamp.br/csea/docs/normas/normasResiduos.pdf> (acesso em novembro de 2010).
- [80] NAVAL, L. P., COUTO, T. C., *Estudo da remoção de fósforo em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios para tratamento de águas residuárias utilizando cal*. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, setembro, 2005.
- [81] SILVA, A. G., PONTES, L. A. M., SANTOS, E. G., LIMA, R. F., PARANHOS, T. S., *Adsorção da parafina C₁₂ em coluna de leito fixo de zeólita 5A*. Anais do 4º PDPETRO, Campinas, outubro, 2007.
- [82] OUKI, S. K., KAVANNAGH, M., *Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal-Contaminated Effluents*. Waste Manag Res, v. 15, p. 383-394, 1997.
- [83] WANG, S., LI, H., XIE, S., LIU, S., XU, L., *Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment*. Chemosphere, v. 65, p. 82-87, 2006
- [84] FUNGARO, D. A., *Tratamento de drenagem ácida de mina*. Revista Meio Filtrante, n. 18, 2006.
- [85] BINIWALE, R., RAYALU, S., HAZAN, M. Z., *Cost estimates for production of fly ash based zeolite-A*. J. Sci. Ind. Res., v. 60, p. 574-579, 2001.
- [86] KIKUCHI, R., *Application of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent*. Resour Conserv. Recy., v. 27, p. 333-346, 1999.
- [87] LIMA, R. M. G., WILDHAGEN, G. R. S., CUNHA, J. W. S. D., AFONSO, J. C., *Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita*. Química Nova, v.31, n. 5, p. 1237-1242, 2008.
- [88] BRASIL. Resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto 1999. *Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos*. Diário Oficial da União, Brasília, 20/03/2000.

ANEXO A

Exemplo de Licença de Operação (LO) de uma empresa situada em Porto Alegre/RS

		Processo nº 2011/010121
LICENÇA DE OPERAÇÃO		LO Nº 2011/010121
<p>A Fundação Estadual de Proteção Ambiental, criada pela Lei Estadual nº 9.077 de 04/06/90 e com seus Estatutos aprovados pelo Decreto nº 33.765, de 28/12/90, registrado no Ofício do Registro Oficial em 01/02/91, no uso das atribuições que lhe confere a Lei nº 6.938, de 31/08/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 06/06/90 e com base nos autos do processo administrativo nº 2877-05.67/08-8 concede a presente LICENÇA DE OPERAÇÃO nas condições e restrições abaixo especificadas.</p>		
I - Identificação:		
EMPREENDEDOR:	INDUSTRIAL SOLIDORES EM AÇO USIMINAS SA	
CPF / CNPJ:	42956744/0004-89	
ENDEREÇO:	AV. DOS ESTADOS, 2350 BARRIO HUNTA 91200-000 - PORTO ALEGRE - RS	
EMPREENDIMENTO:	5144	
LOCALIZAÇÃO:	AV. DOS ESTADOS, 2350 BARRIO HUNTA PORTO ALEGRE - RS COORDENADAS DE PARÂMETROS DAT: 280775600, LONG: 511150000	
A PROMOVER A OPERAÇÃO RELATIVA À ATIVIDADE DE: FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS/ ARTEFATOS/ RECIPIENTES METÁLICOS, COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE E COM PINTURA		
RAMO DE ATIVIDADE:	1121.1	
ÁREA ÚTIL EM m²:	87.124,82	
ÁREA DO TERRENO EM m²:	87.124,82	
ÁREA CONSTRUÍDA EM m²:	47.240,52	
Nº DE EMPREGADOS:	838	
II - Condições e Restrições:		
1- esta licença atualiza a LO n.º 7635/2009-DL, válida até 05/08/2012;		
2. Quanto ao Empreendimento:		
2.1- esta licença contempla a operação da atividade de METALÚRGICA COM GALVANOPLASTIA para uma capacidade produtiva mensal de 23.750 t de Bobinas de Aço Carbono, Bobinas de Aço Inoxidável e Bobinas Zincadas em tubos, perfis, chapas, telhas, vigas e tiras planas;		
2.2- no caso de qualquer alteração que a empresa pretenda fazer (alteração de processo, implantação de novas linhas de produção ou equipamentos, ampliação de área ou de produção, realocação, etc.) deverá ser providenciado o licenciamento prévio junto à FEPAM;		
2.3- a empresa deverá apresentar, a cada 2 (dois) anos, Relatório de Auditoria Ambiental, conforme as "Diretrizes Mínimas a Serem Atendidas na Realização de Auditorias Ambientais" disponibilizadas no site da FEPAM www.fepam.rs.gov.br/licenciamento_ambiental/Normas_Técnicas/Diretrizes para Auditorias Ambientais , acompanhado da(s) ART(s) (Anotação de Responsabilidade Técnica) dos profissionais envolvidos e dos documentos comprobatórios da referida habilitação dos mesmos para a realização da referida Auditoria Ambiental, sendo que o próximo Relatório deverá ser entregue até 05/10/11;		
LO Nº 2011/010121	Id Doc 335940	Folha 1/5
Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler/RS Rua Carlos Chagas, 55 - Fone *(51) 3288-9400 - FAX: (51) 3212-9416 - CEP 90030-020 - Porto Alegre - RS - Brasil www.fepam.rs.gov.br		

3. Quanto a Preservação e Conservação Ambiental:

- 3.1- deverá ser mantida uma faixa "non aedificandi" de 15 (quinze) metros de largura ao longo da faixa de domínio das estradas limites, conforme Art.4º, III, da Lei Federal n.º 6766/79;

4. Quanto aos Efluentes Líquidos:

- 4.1- a vazão máxima permitida para o lançamento dos efluentes líquidos industriais é de 100 m³/dia, sendo que a vazão de pico não poderá ultrapassar 1,5 vezes a vazão média horária lançada no dia, de modo a atender o artigo 34 da Resolução CONAMA 357/2005;
- 4.2- para efeito de controle das condições de lançamento, não é permitida a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade antes do seu lançamento, tais como águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação, com a finalidade de diluição, conforme previsto no Art. 19 da Resolução CONSEMA n.º 128/2006;
- 4.3- a empresa deverá realizar a manutenção preventiva e corretiva nas máquinas, motores, instalações, ferramental e equipamentos de modo a evitar vazamento de fluidos do processo;
- 4.4- a empresa deverá manter junto ao sistema de tratamento de efluentes líquidos, à disposição da fiscalização da FEPAM, relatórios da operação do mesmo, incluindo análises e medições realizadas, bem como registros das compras de produtos químicos utilizados para o tratamento;
- 4.5- a empresa deverá manter um responsável técnico pela operação da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE) com a ART (Anotação de Responsabilidade Técnica) atualizada, bem como apresentar, com uma periodicidade semestral, nos meses de janeiro e julho, relatório técnico assinado pelo respectivo responsável técnico, descrevendo as condições de operação da ETE, acompanhado de levantamento fotográfico, sendo que os relatórios técnicos a serem entregues em janeiro devem ser acompanhados da cópia da ART do responsável técnico;
- 4.6- o corpo receptor dos efluentes líquidos industriais tratados é a rede pública - deságua no Rio Gravataí ;
- 4.7- a empresa permanece incluída no Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos das Atividades Poluidoras Industriais Localizadas no Estado do Rio Grande do Sul - SISAUTO, atualizado pela Resolução CONSEMA N.º 01 de 20/03/98 e publicada em 15/04/98, na classe " B", devendo realizar medições e análises de seus efluentes líquidos de acordo com item 4.8 desta Licença e encaminhar a respectiva "Planilha de Acompanhamento de Efluentes Líquidos" à FEPAM, **via digital**, até o décimo dia do(s) mês(es) de janeiro e julho, de acordo com o Art. 19 desta Resolução (a *Planilha digital encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br, em Licenciamento Ambiental/ Resíduos e Efluentes Industriais - SISAUTO- Planilha SISAUTO On Line*);
- 4.8- para fins de automonitoramento, deverão ser analisados e reportados, através da "Planilha de Acompanhamento de Efluentes Líquidos", os parâmetros, as frequências de medição e os tipos de amostragem abaixo listados para os efluentes líquidos industriais tratados com lançamento direto ou indireto em corpos hídricos (conforme Resoluções CONSEMA N.º 01/1998 e N.º 128/2006):

PARÂMETROS	PADRÃO DE EMISSÃO A SER ATENDIDO	FREQÜÊNCIA E MEDIÇÃO	TIPO DE AMOSTRAGEM
Temperatura	Inferior a 40 °C sendo a variação de Temperatura do corpo receptor inferior a 3 °C na zona de mistura	diária	simples
Sólidos Sedimentáveis	Até 1 ml/L, em Cone Imhoff, 1 hora		composta
pH	Entre 6,0 e 9,0	diária	simples
DQO	Até 360 mg/L	bimestral	composta
Sólidos Suspensos	Até 155 mg/L	trimestral	composta
Óleos e Graxas Minerais	até 10 mg/L	trimestral	simples
Fósforo	Até 3 mg P/L ou 75% de remoção *	trimestral	composta

Nitrogênio Total Kjeldahl**	até 20 mg N/L ou 75% de remoção *	trimestral	composta
Coliformes Termotolerantes	até 10 ⁴ NMP/100 ml ou 95% de remoção*	trimestral	simples
Ferro Total	até 10 mg Fe /L	trimestral	composta
**Cromo Total	até 0,5 mg Cr /L	trimestral	composta
Zinco	até 2,0 mg Zn /L	trimestral	composta
Espumas	virtualmente ausentes		
Materiais flutuantes	ausentes		
Odor	livre de odor desagradável		
Cor	não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor		

* caso a empresa opte por trabalhar com eficiência de remoção deverão apresentar laudos de análise dos efluentes bruto e tratado para o respectivo parâmetro;

** caso a empresa opte por apresentar laudos comprovando a eficiência mínima fixada para a remoção de NTK, deverá, também, comprovar o atendimento do padrão de emissão relativo ao parâmetro Nitrogênio amoniacal = 20 mg/L;

4.9- a empresa deverá atender aos padrões de emissão constantes nas Resoluções CONSEMA N.º 128/2006 e N.º 129/2006, de 08/12/2006, independentemente do acompanhamento do SISAUTO;

4.10- a empresa deverá apresentar à FEPAM laudo de análise físico-química de seus efluentes brutos com uma periodicidade **anual, no mês de dezembro**, durante o período de validade desta licença, realizado por laboratório cadastrado junto a esta Fundação, abrangendo os seguintes parâmetros: temperatura, sólidos sedimentáveis, pH, DBO₅, DQO, sólidos suspensos, óleos e graxas, fósforo, nitrogênio total Kjeldahl; nitrogênio amoniacal, coliformes termotolerantes, sulfetos, fenóis, fluoretos, dureza, alumínio, bário, boro, cobalto, estanho, ferro, lítio, manganês, molibdênio, vanádio, arsênio, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, cromo hexavalente, cromo total, mercúrio, níquel, prata, selênio, zinco, substâncias tensoativas, acompanhado do respectivo laudo de coleta, assinado por técnico habilitado;

4.11- a empresa deverá apresentar anualmente à FEPAM, até o dia 31 de março, durante o período de vigência desta licença, declaração de carga poluidora, referente ao ano civil anterior e a todos os parâmetros pertinentes a atividade, assinada pelo responsável técnico e pelo responsável legal da empresa (*o Modelo para Apresentação da Declaração de Carga Poluidora encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br, em Licenciamento Ambiental/Normas Técnicas*);

5. Quanto às Emissões Atmosféricas:

5.1- os níveis de ruído gerados pela atividade industrial deverão estar de acordo com a NBR 10.151, da ABNT, conforme determina a Resolução CONAMA N.º01, de 08/03/1990;

5.2- o padrão de emissão para VOC's é de 50 mg/Nm³ calculado como Carbono Total;

5.3- as operações de pintura por aspersão deverão ser realizadas em compartimento próprio, provido de sistema de ventilação local exaustora e equipamento para retenção de material particulado e substâncias odoríferas;

5.4- as atividades exercidas pela empresa deverão ser conduzidas de forma a não emitir substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites de sua propriedade;

5.5- a empresa deverá manter os equipamentos de processo e de controle de emissões atmosféricas, operando adequadamente para garantir sua eficiência de maneira a evitar danos ao meio ambiente e incômodos à população;

5.6- a empresa deverá instalar, operar e manter adequadamente sistema de ventilação local exaustora e equipamento de controle de poluentes, baseado na melhor tecnologia prática disponível para as operações de cromeação, zincagem, decapagem;

6. Quanto aos Óleos Lubrificantes:

6.1- todo o óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser coletado e destinado à reciclagem por meio do processo de rerrefino; conforme determina a Resolução CONAMA n.º 362, de 23 de junho de 2005, Arts. 1º, 3º e 12;

7. Quanto aos Resíduos Sólidos:

7.1- os resíduos sólidos gerados deverão ser segregados, identificados, classificados e acondicionados para armazenagem temporária na área objeto deste licenciamento, observando a NBR 12.235 e a NBR 11.174, da ABNT, em conformidade com o tipo de resíduo, até posterior destinação final dos mesmos;

7.2- as lâmpadas fluorescentes usadas deverão ser armazenadas íntegras, embaladas individualmente, em papel ou papelão de origem e acondicionadas de forma segura para posterior transporte a empresas que realizem sua descontaminação;

7.3- a empresa deverá verificar o licenciamento ambiental das empresas, inclusive Centrais de recebimento de resíduos, para as quais seus resíduos são encaminhados e atentar para o seu cumprimento, pois, conforme o Artigo 9º do Decreto Estadual n.º 38.356 de 01/04/98, a responsabilidade pela destinação adequada dos mesmos é da fonte geradora, independente da contratação de serviços de terceiros;

7.4- a empresa deverá preencher e enviar à FEPAM, trimestralmente, nos meses de janeiro, abril, julho e outubro, **via digital**, a "Planilha de Geração de Resíduos Sólidos" para a totalidade dos resíduos sólidos (a Planilha digital encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br, em Licenciamento Ambiental/ Resíduos e Efluentes Industriais / SIGECORS/Planilhas de Geração de Resíduos Sólidos On Line);

7.5- a empresa deverá manter à disposição da fiscalização da FEPAM, comprovante de venda de todos os resíduos sólidos que forem vendidos e comprovante de recebimento por terceiros de todos os resíduos que forem doados com as respectivas quantidades, **por um período mínimo de 02 (dois) anos**;

7.6- fica proibida a queima, a céu aberto, de resíduos sólidos de qualquer natureza, ressalvadas as situações de emergência sanitária, reconhecidas por esta Fundação, conforme parágrafo 3º, Art. 19 do Decreto n.º 38.356, de 01/04/98;

7.7- a transferência dos resíduos Classe I, gerados na empresa, deverá ser acompanhada do respectivo "Manifesto de Transportes de Resíduos - MTR", conforme Portaria FEPAM n.º 034/2009, publicada no DOE em 06/08/2009, e realizada por veículos licenciados pela FEPAM para Fontes Móveis com potencial de poluição ambiental;

7.8- a empresa deverá observar o cumprimento do Artigo 12 do Decreto Estadual n.º 38.356, de 01/04/98, que dispõe sobre a "gestão de resíduos sólidos", referente ao Manifesto de Transportes de Resíduos - MTR, Portaria FEPAM n.º 034/2009, publicada no DOE em 06/08/2009;

7.9- a empresa deverá apresentar à FEPAM, **anualmente**, até o dia 31/12, a relação dos números dos MTRs emitidos durante o ano, visando ao atendimento do Artigo 12, parágrafo 3º do Decreto Estadual n.º 38.356;

7.10- caso venha a enviar resíduos **CLASSE I** para outros Estados, a empresa deverá solicitar **AUTORIZAÇÃO DE REMESSA DE RESÍDUOS** junto à FEPAM, devendo, para tanto, protocolar processo administrativo junto a esta Fundação, contendo a documentação que consta na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br, em Licenciamento Ambiental/ Instruções Licenciamento/ Autorizações/ Encaminhamento de Resíduos Sólidos Perigosos;

7.11- a empresa não poderá enviar resíduos sólidos industriais para o aterro municipal, conforme Resolução CONSEMA n.º 073/2004, de 20/08/2004;

8. Quanto às Áreas de Tancagem:

8.1- todas as áreas de tancagem (óleo) e de injeção de combustível deverão ser impermeabilizadas e protegidas por bacias de contenção, conforme NBR 17.505 da ABNT, de modo a evitar a contaminação da área por possíveis vazamentos.

ANEXO B

Tabelas da resolução CONSEMA N° 001/1998, que estabelece o SISAUTO.

Tabela B1. Classificação das atividades industriais incluídas no SISAUTO conforme a vazão máxima de lançamento dos efluentes líquidos industriais.

Classe	A	B	C	D	E	F
Vazão (m ³ /dia)	< 20	20 - 100	100 - 500	500 – 1.000	1.000 – 1.000	> 10.000

Tabela B2. Frequência de medições e de análises dos efluentes líquidos.

Parâmetro	Classe	A	B	C	D	E	F
Vazão		diária	diária	diária	diária	diária	diária
pH		diária	diária	diária	diária	diária	diária
Temperatura		diária	diária	diária	diária	diária	diária
DQO		trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária	diária
Sólidos Sedimentáveis		semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
Metais		semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
Sólidos Suspensos		semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
DBO5 (30 °C)		semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária
Parâmetros específicos		semestral	trimestral	bimestral	mensal	semanal	diária

Tabela B3. Periodicidade de apresentação da planilha de acompanhamento de efluentes líquidos aos órgãos ambientais licenciadores.

CLASSE	VAZÃO	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
A	< 20												
B	20 - 100												
C	100 - 500												
D	500 – 1.000												
E	1.000 – 1.000												
F	> 10.000												

Tabela B4. Padrões de emissão de DBO₅, DQO e SS em função da faixa de vazão.

Faixa de vazão (m ³ /dia)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	SS (mg/L)
< 20	180	400	180
20 – 100	150	360	155
100 – 500	110	330	125
500 - 1.000	80	300	100
1.000 – 3.000	70	260	80
3.000 – 7.000	60	200	70
7.000 – 10.000	50	180	60
> 10.000	40	150	50