

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Daiane Netto

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE NO TRATAMENTO TERCIÁRIO
DE EFLUENTES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE INDÚSTRIAS DE
PROCESSAMENTO DE LEITE

Porto Alegre, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Daiane Netto

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE NO TRATAMENTO TERCIÁRIO
DE EFLUENTES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE INDÚSTRIAS DE
PROCESSAMENTO DE LEITE

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

Porto Alegre, 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza, pela orientação, disponibilidade e transferência de conhecimento.

Aos meus pais pela vida, amor, exemplo e apoio.

Aos demais familiares que estiveram presentes nesta caminhada.

Aos amigos de Porto Alegre que, às vezes, foram a família e aos amigos de Lajeado, que fazem parte desta.

“Quem só acredita no visível tem um mundo muito pequeno”.

Caio Fernando Abreu (1948-1996)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS.....	7
RESUMO	8
1. APRESENTAÇÃO ¹	9
2. ESTADO DA ARTE.....	11
2.4. EFLUENTES LÍQUIDOS	11
2.1.1. Tratamento de efluentes.....	12
2.1.2. Funcionamento de uma ETE	12
2.2. ZEÓLITAS	14
2.2.1. Histórico	14
2.2.2. Estrutura, Características e Classificação	15
2.2.3. Adsorção	17
2.2.4. Troca Iônica.....	17
2.3. COMPOSTOS NITROGENADOS	18
3. SITUAÇÃO ATUAL	20
3.1. LICENCIAMENTO AMBIENTAL NO RIO GRANDE DO SUL	21
4. OBJETIVOS.....	24
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA ²³	25
6. METODOLOGIA	29
6.1. ESCALA LABORATORIAL.....	29
6.1.1. Materiais	30
6.1.2. Reagente de Nessler ^{29, 30}	30
6.2. PLANTA PILOTO	31
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
7.1. ESTIMATIVA DE CUSTOS PARA IMPLANTAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL	39
8. CONCLUSÃO CRÍTICA	41
REFERÊNCIAS	42
ANEXOS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de funcionamento de uma ETE.	13
Figura 2 - Estruturas e celas unitárias das zeólitas LTA, MFI, FAU e DON, e seus anéis com 8, 10, 12 e 14 átomos T (Si ou Al), respectivamente.	15
Figura 3 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion (M^+) que compensa a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.	16
Figura 4 - 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.....	16
Figura 5 - Modelo de coluna de adsorção para experimentos em escala piloto.	32
Figura 6 - sistema típico de adsorção industrial em colunas de leito fixo.....	33
Figura 7 - remoção de amonia em relação ao pH.	34
Figura 8 - dissociação da amonia na água em função do pH.	35
Figura 9 - mecanismo de adsorção de íons amônio.....	35
Figura 10 - representação esquemática de uma isoterma de adsorção.	37
Figura 11 - esquema representativo de uma curva de ruptura.	38

LISTA DE ABREVIATURAS

DBO Demanda Química de Oxigênio

DQO Demanda Bioquímica de Oxigênio

ETE Estações de Tratamento de Efluentes

FEPAM Fundação Estadual de Proteção Ambiental

SEMA Secretaria Ambiental do Meio Ambiente

SISNAMA Sistema Nacional de Meio Ambiente

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

LP Licença Prévia

LI Licença de Instalação

LO Licença de Operação

CONSEMA Conselho Estadual do Meio Ambiente

DRH Departamento de Recursos Hidráulicos

PVC Plocloroeto de Vinila

XRF Fracionamento de Raio-X

SINDUSCON-RS Sindicato das Indústrias da Construção Civil do Rio Grande do Sul

RESUMO

Atualmente observa-se uma crescente fiscalização pelos órgãos regulamentadores relativo à poluição do meio ambiente por descarte de efluentes industriais, sendo que essas ações contam com o apoio da população. Paralelamente e também em consequência disso, a preocupação por parte das empresas vem aumentando quanto à conservação dos recursos ambientais e níveis mínimos de poluição. As indústrias de processamento de leite contribuem de forma significativa para o desenvolvimento econômico. Grandes volumes de água são utilizados nos processos destas indústrias que correspondem a efluentes com altos valores de carga orgânica e com compostos contendo nitrogênio e fósforo, hoje em dia, na sua grande maioria liberados sem tratamento de despoluição específica.

Os compostos de nitrogênio e fósforo merecem atenção especial no tratamento, pois são poluentes de difícil remoção e necessitam de um tratamento específico para sua retirada, sendo esta geralmente ausente em indústrias de alimentos de pequeno e médio porte.

Considerando esta problemática e também a legislação vigente neste âmbito, este **Projeto Tecnológico** tem como objetivo sugerir um tratamento complementar do efluente, visando a introdução de tecnologias mais limpas e de menores investimentos financeiros para estas indústrias, para a remoção de compostos nitrogenados, mais especificamente íons amônio.

O método sugerido é o de adsorção, utilizando zeólitas como material adsorvente. O processo consiste basicamente em duas colunas de adsorção, instaladas no final da Estação de Tratamento de Efluentes das indústrias.

Resoluções do CONSEMA exigem que o nível máximo de amônia nos efluente tratado seja de 20 mg/L. Estudos publicados em revistas internacionais especializadas comprovam que o método proposto é capaz de eliminar até 61% da amônia contida no efluente inicial, sendo desta forma, eficiente e viável economicamente.

1. APRESENTAÇÃO¹

A ação humana junto com seu desenvolvimento causa grandes modificações no meio ambiente, de forma positiva e negativa.

Negativamente, muitos processos industriais geram resíduos sólidos ou líquidos que são fonte de poluição do solo e corpos hídricos. Entende-se por poluição qualquer degradação das condições ambientais e do habitat de seres vivos.

Foi a partir da Revolução Industrial que a poluição ambiental começou a ser fonte de preocupação para a humanidade. Desde então os recursos naturais vêm sofrendo transformações e degradações que são movidas pelo crescimento rápido e desordenado das indústrias, o homem deixou de viver em harmonia com a natureza e passou a dominá-la.

Até pouco tempo atrás rios, lagos e oceanos possuíam a capacidade de autolimpeza, porém esta característica deixou de existir a partir do crescimento industrial, das atividades ligadas a ele e, principalmente, ao despejo de rejeito e efluentes contaminados nos rios. Desta forma as indústrias e população vêm desenvolvendo cada vez mais a consciência ambiental motivados também pela legislação que se torna, a cada dia, mais rigorosa.

A indústria de laticínios tem papel muito importante economicamente, e contribui também com uma grande parcela da produção de alimentos e, assim, de resíduos. O processamento de leite utiliza grandes quantidades de água, gerando, conseqüentemente, grande volume de efluentes que precisam ser tratados antes de despejados em corpos hídricos. Os constituintes presentes neste efluente industrial incluem gorduras, proteínas e carboidratos associados ao leite, assim como detergentes e desinfetantes provenientes das lavagens, desta forma este efluente deve passar por um tratamento que garanta a diminuição dos níveis destes contaminantes.

Geralmente o tratamento destes efluentes é realizado em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) via lodo ativado até o chamado tratamento secundário. Este tratamento é eficaz e suficiente para diminuir as cargas orgânicas, níveis de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), porém, insuficiente quando se trata de compostos contendo nitrogênio. Compostos nitrogenados devem ter atenção especial, pois, quando são despejados em rios, em altas concentrações, podem causar a eutrofização do mesmo e conseqüentemente a mortandade de peixes e outros seres vivos daquela biota, os

íons amônio são os de mais difícil remoção e a espécie nitrogenada mais encontrada nos corpos hídricos.

Sendo assim, as indústrias de processamento de leite e outras que contenham compostos nitrogenados em seus efluentes, devem optar por incluir o tratamento terciário à sua estação de tratamento, visando a consciência ambiental e também tendo em mente a legislação vigente que estabelece os parâmetros e níveis máximos de poluentes no efluente final de uma indústria.

Este trabalho propõe um método capaz de suprir esta problemática de forma eficaz e mais viável economicamente.

O método sugerido baseia-se em implantar o tratamento terciário em indústrias de processamento de leite para diminuir os níveis de amônia, já que o tratamento secundário é insuficiente neste quesito. Para a realização do objetivo proposto utilizam-se colunas de adsorção e como adsorvente zeólitas que podem ser naturais ou sintéticas.

As zeólitas sólidos porosos, aluminossilicatos hidratados, com a capacidade de troca iônica e vem sendo consideradas como um eficiente adsorvente de baixo custo para a remoção de amônia de efluentes.

Para os experimentos em planta piloto são utilizadas colunas de adsorção de leito fixo com fluxo descendente. Antes da aplicação do método a nível industrial são realizados diversos estudos em nível laboratorial e em escala piloto antes da implantação. A realização prévia destes experimentos permite a obtenção das isotermas de adsorção e curvas de ruptura, parâmetros importantes para análise dos dados de equilíbrio e tempo de trabalho da coluna de adsorção.

2. ESTADO DA ARTE

Em uma indústria de processamento de leite numerosas etapas de produção geram efluentes líquidos e águas residuais: desde a lavagem dos caminhões no recebimento do leite, lavagem das máquinas, tubulações e pisos até os sistemas de resfriamento, geradores de vapor entre tantos outros. Estes efluentes, por possuírem elevado volume de poluentes ambientais, como altos valores de carga orgânica e agentes eutrofizantes, isto é, que fertilizam excessivamente a água, devem ser tratados antes de serem lançados no corpo hídrico receptor.

O texto a seguir versa sobre a revisão bibliográfica realizada quanto aos problemas que estes efluentes podem causar no meio ambiente, a utilização de zeólitas como adsorventes no tratamento e a legislação vigente quanto a este âmbito.

2.4. EFLUENTES LÍQUIDOS

Conforme a Norma Brasileira número 9800 de 1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processos industriais, águas poluídas de refrigeração, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Durante muito tempo não existia uma preocupação e uma fiscalização ligadas ao destino e a qualidade destes efluentes, porém, atualmente a legislação vigente e a conscientização ambiental fazem com que as indústrias desenvolvam atividades para quantificar a vazão e determinar a composição dos resíduos líquidos industriais.²

Os efluentes de laticínios são compostos por quantidades variáveis de leite diluído, soro de leite, proteínas, lactose, gorduras, materiais sólidos flutuantes originados de diversas fontes, como detergentes, desinfetantes, lubrificantes e esgoto doméstico, além de hidróxido de sódio e ácido nítrico proveniente das lavagens. A quantidade e o tipo de carga poluente das águas residuais das indústrias de laticínios variam muito, dependendo, sobretudo, da água utilizada, do tipo de processo e do controle exercido sobre as várias descargas de resíduos.³

O tratamento destes efluentes é realizado nas ETEs, através de processos físicos, químicos e biológicos. Nas ETEs alguns parâmetros devem ser controlados de modo que a disposição final no corpo hídrico seja segura.

2.1.1. Tratamento de efluentes

O tratamento de efluentes é dividido em quatro etapas: pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário.

O pré-tratamento é constituído apenas por processos físicos, onde acontece a remoção de materiais em suspensão através de grelhas e a “desarenação”, que é a separação da água residual de areias que o efluente possa conter.

O tratamento primário é baseado em processos físico-químicos apenas. É nesta etapa que ocorre a equalização e neutralização do efluente através de tanques de equalização e adição de produtos químicos, além de processos de floculação e decantação.

Logo após é realizado o tratamento secundário, onde ocorre a remoção da matéria orgânica através de reações bioquímicas. Os processos podem ser aeróbicos ou anaeróbicos e realizados por métodos como o chamado de lodo ativado, por exemplo.

O tratamento terciário geralmente é ausente em indústrias de processamento de leite de médio e pequeno porte. É nesta etapa que ocorre o chamado polimento do efluente durante o qual é efetuada a remoção adicional de alguns poluentes até que se consiga alcançar os parâmetros exigidos pela legislação ambiental vigente. Dependendo da peculiaridade dos efluentes os processos utilizados no tratamento terciário são diversos: filtração, cloração ou ozonização para a remoção de bactérias, absorção por carvão ativado ou outros absorventes, remoção de espuma e sólidos inorgânicos.

2.1.2. Funcionamento de uma ETE

Uma ETE que funciona até o tratamento secundário geralmente segue o fluxograma apresentado na Figura 1.

Após ter medido e controlado a vazão do efluente, ele passa por um processo físico de filtração atravessando um sistema de grades com o objetivo de eliminar ou separar os sólidos grosseiros. Depois de passar pelo gradeamento, o efluente é direcionado para uma lagoa de estabilização, onde acontece a homogeneização do efluente. O objetivo desta etapa é dispersar o efluente que chega ao volume de efluente já presente na lagoa, para que se atinja uma uniformidade em relação ao pH e à temperatura da lagoa além de promover a sua aeração.

Estando o efluente homogeneizado e livre de sólidos grosseiros, ele segue para o flotador onde entra em contato com uma nuvem ascendente de micro-bolhas de ar. As micro-bolhas se prendem às partículas de gordura formando aglomerados que são carregados para a superfície e retiradas com o auxílio de pás raspadoras. O efluente que sai do flotador é dirigido para uma lagoa anaeróbica. Nesta etapa é necessário que ocorra um ajuste de pH tendo em vista que geralmente o efluente que chega à lagoa anaeróbica apresenta valores de pH ácido. Depois de ter o pH ajustado, o efluente segue para a lagoa anaeróbica que tem como função diminuir a carga orgânica poluidora, através da ação de bactérias “acidogênicas” (que transformam complexos orgânicos em outros mais simples, geralmente ácidos orgânicos, com a liberação de ácido sulfídrico) e bactérias “metanogênicas” (que transformam os ácidos orgânicos em metano e dióxido de carbono).

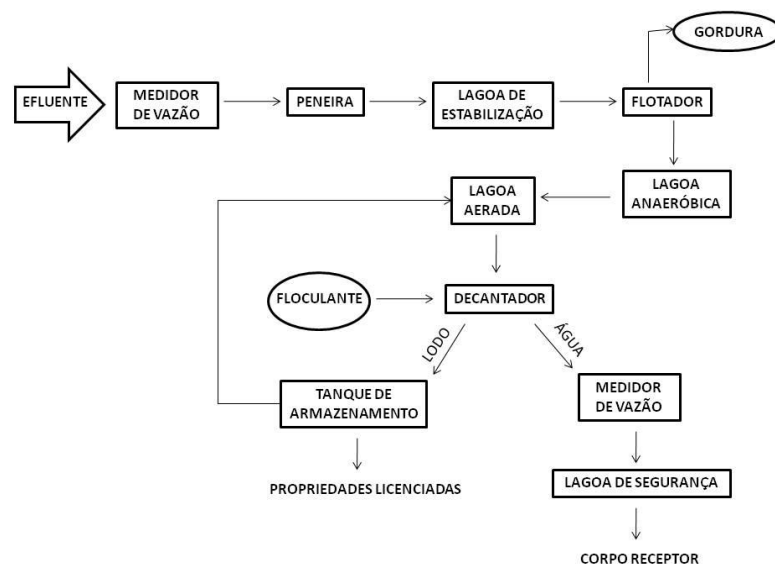


Figura 1 - Fluxograma de funcionamento de uma ETE.

Após passar pela lagoa anaeróbia o efluente é direcionado para uma lagoa aeróbica, onde a remoção da matéria orgânica é realizada por reações bioquímicas efetuadas por microorganismos aeróbicos como bactérias, fungos, protozoários, etc. Estes microorganismos entram em contato com a matéria orgânica e a transformam em gás carbônico, água e material celular. Durante esse tratamento aeróbico ocorre a produção de lodo biológico, que precisa ser retirado na próxima etapa, antes de o efluente ser liberado para o corpo hídrico.

A próxima etapa do tratamento consiste em uma decantação que permite a separação do lodo e do efluente tratado. Parte do lodo decantado retorna aos reatores biológicos e outra

parte é direcionada para áreas de deposição licenciadas e o efluente é direcionado para o corpo hídrico receptor.

2.2. ZEÓLITAS

Um dos materiais disponíveis que vem recebendo muita atenção para a remoção de contaminantes de efluentes industriais e no tratamento de água são as zeólitas. As zeólitas são sólidos capazes de reter em sua superfície determinados componentes de uma fase fluida, podem ser naturais ou sintéticas e tem como principais características, ser peneiras moleculares, trocadoras iônicas e catalisadores.⁴ As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluídos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, através de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, atividade iônica e pressão parcial do vapor d'água, são alguns fatores que determinam a formação dos diferentes tipos de zeólitas naturais.⁵

Quimicamente as zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, geralmente sódio, potássio, magnésio e cálcio, estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo TO_4 , onde T representa mais comumente Si e Al, mas também pode ser B, Ge, Fe ou P, unidos nos vértices por um átomo de oxigênio.^{6, 7, 8, 9}

2.2.1. Histórico

A primeira zeólita natural foi descoberta, em 1756, por Barão Cronstedt, mineralogista sueco. O mineral em questão tratava da estilbita ($NaCa_4[Al_8Si_{28}O_{72}]$ ou $Na_3Ca_3[Al_8Si_{28}O_{72}]$)^{5, 9, 10, 11}

Em 1862, St. Clair Deville realizou a primeira síntese de uma zeólita, denominada levynita. Somente em 1925, Weigel e Steinhof constataram as características de adsorção das zeólitas que foram atribuídas aos pequenos poros, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas, excluindo as maiores. Em 1932 McBain denominou este fenômeno como 'peneiramento molecular'.^{9, 11}

Nas décadas de 40 e 50 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas e a produção comercial das mesmas, assim como um grande impulso no campo de pesquisa referente as zeólitas. Há cerca de 50 anos as zeólitas começaram a ser utilizadas industrialmente, primeiramente em

1962 em processos de craqueamento de petróleo. Desde então são os catalisadores mais importantes da indústria química.^{5, 9, 11, 12}

2.2.2. Estrutura, Características e Classificação

A união das unidades tetraédricas básicas de silício ou alumínio se dá de diversas maneiras diferentes nas zeólitas, e assim originam as estruturas tridimensionais diversificadas que possuem canais e cavidades com diferentes dimensões. O tamanho dos poros depende do número de ligações T-O-T, ou seja, varia de acordo com o número de oxigênios que formam as aberturas ou anéis dos poros, ver Tabela 1. Estas características conferem as zeólitas a propriedade de ‘peneira molecular’, como já citado no item 2.1.1.

Tabela 1 – Tamanho da abertura dos poros da zeólita em função do número de oxigênios que os formam.

Número de oxigênios no anel	Diâmetro do anel (Å)
4	1,2
5	2,0
6	2,8
8	4,5
10	6,3
12	6,0

Segundo a IUPAC e sua Classificação dos Materiais por Tamanho de Poro, as zeólitas são materiais microporosos, e o tamanho de seus poros pode variar de pequenos (menor que 4 Å), passando por médios (de 4 a 6 Å), grandes (de 6 a 8 Å) e ainda os supergrandes (de 8 a 20 Å).

^[11] A IUPAC também classifica as zeólitas por um sistema de três letras baseado somente na sua estrutura, ver Figura 2.

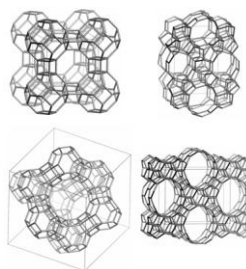


Figura 2 - Estruturas e celas unitárias das zeólitas LTA, MFI, FAU e DON, e seus anéis com 8, 10, 12 e 14 átomos T (Si ou Al), respectivamente. (adaptada da referência 5)

A fórmula química geral das zeólitas é $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, onde M é um cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e a soma de x e y indica o número de tetraedros de alumínio e silício por cela unitária.¹³ Segundo a regra de Loewenstein há uma alternância entre os átomos de Al e Si nos sítios tetraédricos, ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e a ligação Al-O-Al é inexistente, desta forma, a estrutura mais comum de uma zeólita pode ser observada na Figura 3.⁵

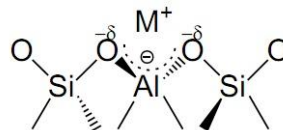


Figura 3 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion (M^+) que compensa a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al. (adaptada da referência 5)

Como pode ser observado na Figura 4, tanto os átomos de silício quanto os de alumínio podem ocupar o centro do tetraedro formado por átomos de oxigênio. O tetraedro SiO_4 é neutro enquanto o AlO_4 possui uma carga negativa, isto devido à valência de cada átomo que compõe cada um dos tetraedros. Sendo assim, para cada átomo de Al que compõe a rede cristalina existe um cátion fora da rede para compensar a carga negativa existente. Estes cátions podem ser Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , NH_4^+ , entre outros. Estando eles situados fora da rede cristalina podem ser facilmente trocados por outros em solução. Esta característica dá a zeólita a propriedade de troca iônica.^{14, 15}

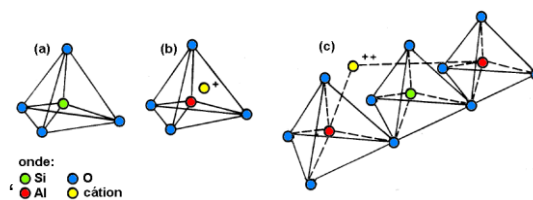


Figura 4 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices. (b) Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas de dois átomos de Al separados por um átomo de Si. (adaptado da referência 16)

2.2.3. Adsorção

A separação por adsorção é um meio alternativo para o tratamento de efluentes que possuem componentes poluentes. Este método é usado de modo crescente nas indústrias por ser considerado um eficiente método de separação e purificação de misturas.¹⁷ Consideraremos a seguir a aplicação da adsorção como método de separação para os sistemas heterogêneos: sólido/líquido.

A adsorção é um fenômeno de superfície, pois ela ocorre nas interfaces dos sistemas sólido-líquido. Desta forma podemos distinguir duas fases: adsorvente e adsorbato. O adsorvente é o material sólido em cuja superfície ocorre o fenômeno de adsorção e o adsorbato é a substância que será adsorvida pelo adsorvente.

O processo de adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo como fenômeno físico a transferência de massa. Quando as duas fases entram em contato o composto que está diluído se difunde indo da fase fluída para o adsorvente. A força motriz dessa difusão é a diferença de concentração da substância entre o meio fluído e o material sólido.⁷

A adsorção pode ser química e física. A adsorção química, também chamada de quimissorção, se refere à formação de ligações covalentes entre as valências livres na superfície do sólido adsorvente e o adsorbato. Assim esse processo é irreversível e seletivo. Já a adsorção física, chamada de fisissorção, ocorre através de forças de van der Waals, e então corresponde a um processo reversível.¹⁷

O método de adsorção possui várias vantagens quando comparado a outros métodos de remoção de poluentes. Como principais vantagens se pode citar a operação de modo simples, não existe a necessidade da adição de produtos químicos, é possível a remoção simultânea de diversos contaminantes e não gera novos resíduos. Para a adsorção ser efetiva e economicamente viável é necessário que se faça uso de um adsorvente que tenha alta capacidade de adsorção do poluente que se deseja eliminar, assim como alta relação de custo-benefício e fácil operação.⁴

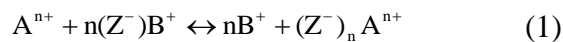
2.2.4. Troca Iônica

A troca iônica ocorre quando a reação entre o soluto e a matriz adsorvente de uma ou mais espécies iônicas é acompanhada pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de

espécies iônicas. É considerada uma operação unitária muito importante para processos de filtração, destilação e adsorção, sendo amplamente utilizada nas indústrias no tratamento de seus efluentes, separação de misturas gasosas, purificação e adequação de águas entre outros.¹⁷

A capacidade de troca iônica é considerada como uma das propriedades mais importantes das zeólitas, pois ela é útil em vários processos industriais, na agricultura e em usos ambientais, merecendo destaque no tratamento de efluentes devido à alta seletividade do processo ao cátion de interesse.^{13, 18}

O equilíbrio químico de uma reação de troca iônica é sempre uma reação reversível. Um exemplo de reação estequiométrica genérica é dado na Equação (1), onde Z^- representa o grupo funcional aniônico fixo na 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, o que garante a seletividade.

O comportamento e seletividade da troca vão depender de alguns fatores como: o tamanho do íon e a sua carga, a densidade de carga da zeólita, a estrutura da rede cristalina e a concentração do íon a ser trocado.¹³

2.3. COMPOSTOS NITROGENADOS¹⁹

O nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento de vegetais e organismos em geral, porém quando em elevadas concentrações e associado ao fosfato em ambientes aquáticos conduz a um crescimento exagerado de alguns organismos, caracterizando o processo de eutrofização. Os processos bioquímicos de oxidação do amônio a nitrito e deste para nitrato implicam em consumo de oxigênio dissolvido do meio, o que pode afetar a vida aquática quando a oxigenação do ambiente é menor que o consumo por esses processos.

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera o nitrogênio se apresenta sob várias formas e estados de oxidação. No meio aquático o nitrogênio pode ser encontrado na forma de nitrogênio molecular dissolvido (N_2) em equilíbrio entre a água e a atmosfera, nitrogênio orgânico, aquele proveniente da biodegradação de plantas ou animais, (dissolvido e em suspensão), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio amoniacal (NH_3 e NH_4^+).

Em um corpo hídrico a forma predominante de nitrogênio pode indicar o nível de poluição: uma poluição recente é caracterizada pela predominância de nitrogênio orgânico e amoniacal, e em uma poluição remota o nitrogênio passa às formas nitrito e nitrato, menos tóxicas.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos, na separação de gases, na agricultura, horticultura, nas indústrias de refino de petróleo e como adsorventes. Sabe-se que existem cerca de 40 tipos diferentes de zeólitas naturais e destas apenas algumas são amplamente exploradas como, por exemplo, a modernita, chabazita, erionita e chilipsita. Em comparação com as zeólitas sintéticas, o número de espécies é bem maior, já passa de 130 e a síntese de novas estruturas cresce cada vez mais.^{5,13}

No tratamento terciário de efluentes, quando existente, são utilizados processos como, por exemplo, flotação, coagulação/floculação, precipitação e oxidação química, porém o processo de adsorção recebe destaque por sua simplicidade de operação e por possibilitar a remoção de mais de um contaminante simultaneamente.⁴

O tratamento terciário se faz necessário nas indústrias de processamento de leite, visto que seus efluentes além de possuírem elevados valores de carga poluidora ainda são fiscalizados pelos rigorosos padrões exigidos pela legislação atual.

O tratamento convencional de efluentes envolve alguns grandes grupos, entre eles os tratamentos biológicos, físicos e químicos.²⁰

O tratamento biológico tem alta relação custo/benefício, confiabilidade e simplicidade, é utilizado comumente para a remoção da maior parte da matéria orgânica contida no efluente, além de compostos nitrogenados. O processo de biodegradação é realizado por microorganismos que podem ser aeróbicos ou anaeróbicos.²⁰

Os métodos químicos e físicos podem envolver processos de oxidação química, sedimentação e flotação, precipitação química, coagulação e floculação, ar '*stripping*' (passagem de ar dentro de uma coluna separadora em contracorrente à corrente aquosa) e adsorção. Estes processos são utilizados para reduzir as quantidades de sólidos suspensos, partículas coloidais, materiais flutuantes e compostos tóxicos. Podem ser utilizados tanto no pré-tratamento como no tratamento terciário para algum poluente específico.²⁰

Considerando os aspectos técnicos, pontos econômicos e de saúde, o processo de adsorção é a tecnologia mais apropriada para a remoção de amônia de efluentes atualmente. O método de adsorção apresenta várias vantagens em comparação com outros processos, incluindo a simplicidade de operação, a possibilidade de remover simultaneamente vários contaminantes, não gera lodo ou outros resíduos e não há necessidade de adicionar outros produtos químicos

ao efluente. A zeólita saturada pode ser regenerada ou aproveitada como fertilizante em atividades agrícolas.⁴

Estudos recentes mostram que o tratamento biológico realizado simultaneamente com o processo de adsorção utilizando zeólitas como adsorvente é capaz de remover até 77% da DBO e algumas espécies de zeólitas são capazes de reduzir a concentração de amônia em até 39%.^{4,20}

Hoje, para que uma indústria obtenha permissão para operar, ela deve passar por vários processos de vistoria e acompanhamento fiscal até poder iniciar suas atividades e ainda depois disto deve prestar contas periodicamente ao órgão de fiscalização responsável.

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.²¹

No estado do Rio Grande do Sul, o órgão máximo normativo, consultivo e executivo é a FEPAM, Fundação Estadual de Proteção Ambiental. A FEPAM é vinculada à Secretaria Estadual do Meio Ambiente (SEMA), desta forma, os municípios são responsáveis pelo licenciamento ambiental das atividades de impacto local.

3.1. LICENCIAMENTO AMBIENTAL NO RIO GRANDE DO SUL

Atualmente o Brasil possui umas das mais rigorosas legislações quando comparada a de outros países no que diz respeito ao lançamento dos produtos finais de estações de tratamento de água e efluentes.²² Desta forma todas as etapas, até mesmo antes da instalação da empresa ou indústria, são fiscalizadas.

Em 1981, pela Lei 6.938 de 31 de agosto, em seu artigo décimo, foi instituído o Código 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, sendo os órgão componentes do SISNAMA responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental. A Lei nº 11.520 de 3 de agosto de 2000, nos artigos de 55 a 70, delibera sobre o Código Estadual do Meio Ambiente e a Resolução nº 237 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 19 de dezembro de 1997 dispõe sobre a prática

do Licenciamento Ambiental e apresenta em um de seus anexos todas atividades e empreendimentos que estão sujeitos ao Licenciamento.

O Licenciamento Ambiental, segundo a Resolução 237/97 do CONAMA, é realizado pelo órgão ambiental responsável e é obrigatório para construção, instalação, ampliação, reforma, recuperação, alteração, operação e desativação de qualquer estabelecimento que utilize recursos ambientais, seja efetiva ou potencialmente poluidor ou que seja capaz de causar degradação ambiental.

Compete ao IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis) licenciar atividades com significativo impacto ambiental de âmbito nacional. No estado do Rio Grande do Sul o órgão responsável pelo licenciamento ambiental é a FEPAM, Fundação Estadual de Proteção Ambiental-RS, e cabe ainda aos órgãos municipais, vinculados a SEMA (Secretaria Estadual de Meio Ambiente) realizarem o licenciamento de atividades que possuam caráter poluidor local.

O licenciamento é dividido em, no mínimo, três etapas: Licença Prévia (LP), Licença de Instalação (LI) e Licença de Operação (LO). A LP deve ser solicitada ainda na fase de planejamento do empreendimento, nesta parte devem ser observadas as diretrizes do zoneamento e planejamento ambiental e demais legislações pertinentes, atendendo aos planos municipais, estaduais e nacionais de uso e ocupação do solo. A LI autoriza a implantação do empreendimento de acordo com as restrições e condições da LP. Por fim, a LO autoriza o início do funcionamento do empreendimento, dos equipamentos e controle de poluição exigidos. A LO tem validade de 1 a 5 anos, o tempo varia de acordo com o porte e potencial poluir das atividades e ela apresenta condições e restrições quanto às atividades da empresa, além de, conforme Resoluções número 01/1998 de 17 de março de 2005 e número 128/2006 de 24 de novembro de 2006, do CONSEMA, estabelecer a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais. Os padrões e níveis aceitáveis se encontram na Tabela 2.

Além dos parâmetros obrigatórios nos quais o efluente deve ser enquadrado, a LO ainda versa sobre a captação de águas subterrâneas, que é autorizada pelo Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria do Meio Ambiente do Estado (DRH/SEMA), o volume diário e semanal é pré-estabelecido da mesma forma.

Ainda segundo a LO, quanto às questões biológicas, as empresas devem respeitar a Lei Federal número 4.771, de 15 de setembro de 1965, que institui o novo Código Florestal. Além das resoluções do CONAMA número 302/2002 e 303/2002, de 20 de março de 2002, que

dispõem sobre os parâmetros, definições e limites das Áreas de Preservação Permanente de reservatórios artificiais e o regime do uso do entorno, ver Anexo A.

Tabela 2 – Parâmetros aceitáveis para efluentes após tratamento.²¹

PARÂMETRO	PADRÃO A SER ATENDIDO	FREQUENCIA DE MEDIÇÃO
Vazão	489 m ³ por dia	Diária
Temperatura	Inferior a 40 °C	Diária
Sólidos Sedimentáveis	Até 1 mL/L	Bimestral
pH	Entre 6,0 e 9,0	Diária
DBO ₅	Até 110 mg/L	Bimestral
DQO	Até 330 mg/L	Mensal
Sólidos Suspensos	Até 125 mg/L	Bimestral
Óleos e Graxas	Até 30 mg/L	Bimestral
Fósforo	Até 3 mg/L ou 75% de remoção	Bimestral
Nitrogênio total Kjeldahl	Até 20 mg/L ou 75% de remoção	Bimestral
Nitrogênio amoniacal	Até 20 mg/L	Bimestral
Coliformes termotolerantes	Até 10 ⁴ NMP/100 mL ou 95% de remoção	Bimestral
Espumas	Virtualmente ausentes	-
Materiais flutuantes	Ausentes	-
Odor	Livre de odor desagradável	-
Cor	Não deve conferir mudança	-

4. OBJETIVOS

Este Projeto Tecnológico tem como objetivo principal estudar e avaliar a eficiência do uso de zeólitas quanto à remoção de íons amônio contidos em efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de leite. Será avaliado em particular a influência do pH do efluente sobre a eficiência do processo.

Como objetivo secundário tem-se a busca por um método que permita a remoção eficiente de íons amônio pelo processo de adsorção com zeólitas, que seja mais econômico do que os utilizados convencionalmente no tratamento terciário dos efluentes de indústrias de processamento de leite e a utilização do tratamento terciário em si.

Tem-se ainda por objetivos específicos o desenvolvimento de uma metodologia experimental em nível de laboratório visando avaliar o desempenho da zeólita de trabalho, além de propor o desenvolvimento do método em nível industrial avaliando custos e economicidade.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA²³

Mundialmente o marco do crescimento industrial foi a Revolução Industrial, que nos séculos XVIII e XIX teve forte repercussão na organização socioespacial, além de introduzir um conjunto de mudanças tecnológicas com profundo impacto nos processos produtivos. Infelizmente, durante este período não havia preocupação com questões ambientais nem com a escassez dos recursos naturais e a poluição não era foco de atenção.

Desde então as indústrias vêm crescendo muito rapidamente em todos os setores, assim como a população mundial acompanhados pelo surgimento da escassez dos recursos naturais, dos grandes impactos ambientais causados pelas indústrias e da busca pelo desenvolvimento sustentável e a consciência ambiental. As indústrias têm apostando nesta estratégia visando atender a legislação vigente e o consumo responsável dos recursos.

Atualmente, no Brasil, as pequenas e médias empresas ainda enfrentam problemas que afetam sua sobrevivência, sendo assim, os empresários acabam não dando a devida atenção às questões ambientais. Porém essa conscientização vem acontecendo de forma crescente, impulsionada pelos consumidores, a fiscalização e os argumentos comerciais que são valorizados desde que se trata de proteção do meio ambiente, o que exige a adequação das empresas para tecnologias que não causem tantas agressões ao meio ambiente.

Nas indústrias de laticínios os principais impactos ambientais estão relacionados com o lançamento de efluentes líquidos, geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas. Os efluentes líquidos abrangem os efluentes industriais, esgotos sanitários e águas de captação, sendo que o tratamento destes resíduos nem sempre é suficientemente capaz de atingir os padrões impostos pela legislação para que se faça o descarte correto.

Os agentes eutrofizantes, nitrogênio e fósforo, são os poluentes de tratamento mais difícil. Convencionalmente, no pré-tratamento, tratamento primário e secundário consegue-se diminuir de forma suficiente as cargas orgânicas, porém pouco se consegue eliminar dos compostos contendo nitrogênio e fósforo. Sendo assim, ainda há a necessidade de se aprimorar e introduzir tratamentos específicos para diminuir o teor destes poluentes no efluente recebido pelos corpos hídricos.

Mesmo o nitrogênio sendo um macronutriente, nutriente fundamental para as plantas, sua presença em excesso no meio ambiente pode ser potencialmente poluidora, causando o crescimento excessivo de plantas aquáticas, depleção de oxigênio e mortandade de peixes, por exemplo, o que corresponde à conhecida eutrofização de lagos ou rios.

Tendo em vista as questões ambientais e econômicas este projeto tecnológico propõe um método eficiente, de simples implantação e viável financeiramente para que as indústrias, mesmo de médio ou pequeno porte, consigam tratar com maior eficácia seus efluentes, em relação aos níveis de nitrogênio, para se manterem dentro dos padrões exigidos pela legislação e de acordo com as responsabilidades ambientais. Mais especificamente, propõe-se um tratamento para a remoção ou redução da quantidade de amônia no efluente final utilizando zeólitas como adsorventes.

Em uma primeira etapa sugere-se a introdução do polimento no tratamento de efluentes, que seria o tratamento terciário propriamente dito. Esta etapa é raramente presente nas indústrias de alimentos e inexistente nas de processamento de leite. O tratamento terciário destina-se a retirar compostos específicos de alto teor poluente dos efluentes, como metais pesados e compostos contendo fósforo e nitrogênio. Neste trabalho será dedicada maior atenção aos compostos contendo nitrogênio, mais especificamente íons amônio, devido ao seu alto teor poluidor e dificuldade de eliminação no tratamento utilizado até então pelas empresas.

Atualmente são vários os processos que podem ser empregados nesta etapa de tratamento, entre eles podemos citar a precipitação química, mais comumente utilizada para metais pesados que tem como desvantagem a formação de grandes quantidades de lama química. Outro método muito utilizado é o de resinas trocadoras de íons, compostas geralmente por materiais poliméricos que podem trocar cátions ou ânions e que apresentam como principal desvantagem o alto custo das resinas e uma baixa seletividade.¹

Além destes métodos ainda cita-se o processo de ozonização baseado na geração de ozônio *in situ*, responsável pela oxidação da matéria orgânica, redução de compostos de ferro e manganês. Ainda existem alguns problemas na implantação deste processo pelo fato de a tecnologia vir do exterior, seu alto custo e a falta de experiência prática o que impede a utilização do método em larga escala.²⁴

Outro processo muito utilizado, mas que também apresenta alto custo é a osmose inversa, para a qual a solução é submetida a uma filtração com uma membrana semipermeável devido a aplicação de uma pressão mais alta que a pressão osmótica da própria solução.²⁵

Ainda se pode citar a ultrafiltração, que consiste em um sistema com membranas para a remoção de material coloidal presente no efluente final e de moléculas de grande peso dissolvidas. Este método difere da osmose inversa apenas pelas baixas pressões utilizadas, porem a desvantagem de alto custo continua sendo a mesma.²⁵

Por fim, como exemplo, tem-se a eletrodialise, onde os componentes iônicos de uma solução são separados por uma membrana semipermeável e seletiva. O método conta com dois eletrodos e a aplicação de um potencial elétrico gerando uma corrente que promove a migração das espécies carregadas na solução. A desvantagem do método é a utilização de energia e o alto custo, além da alteração das membranas nas quais ocorre a deposição de alguns sais de baixa solubilidade que nelas precipitam.²⁵

Dentre estes processos, o de adsorção se sobressai por ser mais efetivo no tratamento de águas e também pelo fato de que os outros métodos, geralmente, não conseguem alcançar os parâmetros exigidos pela legislação (Resolução nº 357 do CONAMA).²⁵

Como já foi exposto anteriormente, a adsorção é um fenômeno físico-químico em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de uma fase sólida, o adsorvente. Neste processo a escolha do adsorvente é de extrema importância e as características como área superficial, o tipo de soluto e solvente, o tipo das ligações formadas e a porosidade do adsorvente devem ser consideradas.²⁵

As zeólitas já são utilizadas com adsorventes no tratamento de efluentes líquidos para a remoção de amônia, e vem recebendo cada vez mais atenção. A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a superfície interna das mesmas, devido a sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades. As zeólitas possuem também grande capacidade de troca catiônica devido a desequilíbrio de cargas em sua estrutura, atraindo o cátion mais próximo de maneira a manter a neutralidade da nova estrutura formada. A seletividade destes materiais está relacionada com as propriedades intrínsecas dos sítios ativos e também com a regularidade da sua estrutura de poros.⁹

Quando a zeólita é utilizada para reduzir a quantidade de amônia no efluente, o que é o foco deste trabalho, após a saturação ela pode ser regenerada com salmoura e a amônia recuperada pode ser utilizada na agricultura, sem gerar outros resíduos poluentes.⁹

Para a utilização deste projeto em escala industrial sugere-se o uso de uma coluna de adsorção de leito fixo que permite tratar grandes volumes de solução. Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna na qual partículas do adsorvente são postas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em fluxo ascendente ou descendente.¹

O desempenho de uma coluna de adsorção de leito fixo está relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa que se desenvolve na coluna durante a adsorção ou regeneração.¹

Um estudo detalhado deve ser realizado quando se deseja implantar este método industrialmente. Características como o tipo de efluente, seletividade do adsorvente, dimensões e eficiência da coluna de adsorção devem ser analisadas além do custo financeiro de implantação do método.

6. METODOLOGIA

Este Projeto Tecnológico propõe a avaliação do desempenho de zeólitas como adsorventes de íons amônio no tratamento terciário de efluentes de indústrias de processamento de leite. A primeira parte do projeto é realizada em escala laboratorial e a segunda parte sugere o funcionamento de uma planta piloto para só depois deste estudo o método ser levado a nível industrial.

6.1. ESCALA LABORATORIAL

Nesta etapa do trabalho são desenvolvidos experimentos para testar a capacidade de adsorção de íons amônio pela zeólita, que pode ser natural ou sintética, a fim de estudar o equilíbrio de troca catiônica e obter-se sua isoterma de adsorção. Esse estudo deverá usar soluções de NH_4Cl como solução modelo do efluente antes de usar um efluente real.

Os experimentos de adsorção geralmente são realizados da seguinte forma: deixa-se uma quantidade conhecida da zeólita de trabalho que pode ser de 0,5 a 2g^{26, 27} em contato com uma alíquota de 50 a 100 mL^{26, 4} da solução modelo de efluente (NH_4Cl em água livre de amônia) em diversas concentrações também conhecidas que podem variar de 0 a 340 mg/L.²⁶ A solução e o adsorvente permanecem em contato por um determinado tempo, geralmente 24 h sob agitação (agitador magnético).²⁶ Na maioria dos casos os experimentos são desenvolvidos em temperatura ambiente e pH neutro a fim de reproduzir as condições reais de tratamento. Para a determinação das concentrações do íon amônio se utiliza o Reagente de Nessler que forma um complexo colorido com a amônia livre como será explicado mais adiante neste texto. A detecção do íon amônio complexado é efetuada através de medidas de absorbância por UV-Visível no comprimento de onda de 425 nm. As medidas quantitativas são obtidas a partir de uma curva de calibração.

A partir da determinação das quantidades de íons amônio adsorvido em função da concentração se obtém uma isoterma de adsorção: a abscissa representa a concentração inicial da solução em mg/L e a ordenada representa a quantidade de íons amônio adsorvido em mg por g de zeólita. A quantidade de íons que foi adsorvida é obtida pelo cálculo da diferença entre a quantidade inicial e a quantidade detectada após a adsorção, desta forma chega-se ao valor real da quantidade de íons que foi adsorvida.

Para avaliar a influência do pH do efluente no processo de adsorção são realizados experimentos visando a obtenção de isotermas de adsorção para as quais é variado o pH de forma controlada com soluções de 0,1 mol/L de NaOH ou HCl.⁴

6.1.1. Materiais

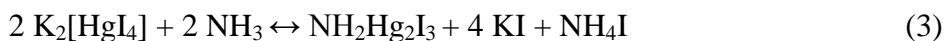
Conforme a literatura, zeólitas que possuem um diâmetro de poro na faixa de 3 a 8 Å e na forma sódica são eficientes para a remoção de amônia por troca iônica. Vários trabalhos citam o uso da zeólita Na-Y empregada como adsorvente (contendo cátions sódio fora da rede como cátion compensadores de carga) para a remoção da amônia.^{4, 26, 28} Uma zeólita que pode ser empregada neste estudo é fornecida por Zeolyst, possui uma área específica de 680 m²/g, sua fórmula química é Na₂O·Al₂O₃·xSiO₂·xH₂O e tem uma proporção de 25:1 de SiO₂:AlO₃. Antes de serem utilizadas, as quantidades de zeólita são 'lavadas' com água destilada e deionizada para remover contaminantes solúveis e então são secas em estufa a 100 °C por 1 hora. A etapa de secagem é importante para que seja possível atingir condições de pesagem padronizadas, ou seja, similares em todos os experimentos.

Pela dissolução de uma quantidade conhecida de NH₄Cl prepara-se a solução mãe com água livre de amônia, a partir da qual, por diluição, prepara-se as soluções de trabalho em concentrações conhecidas.

6.1.2. Reagente de Nessler^{29, 30}

Em 1856, Julius Nessler, propôs este método para a determinação colorimétrica de amônia. O princípio da técnica consiste em utilizar uma solução alcalina de iodeto de mercúrio (II), K₂[HgI₄], que através de uma reação com NH₃ gera iodeto de potássio, KI, e a formação de um composto castanho alaranjado detectável por análises colorimétricas de amônia. Conforme descrito a seguir pelas equações reacionais, os íons solúveis NH₄⁺_(aq) geram amônia livre solúvel (equação (1) e (2)) que reage com o reagente de Nessler (equação 3) formando um composto castanho alaranjado, NH₂Hg₂I₄, que fica em suspensão e floccula após um longo período.





Para que se possa utilizar deste método o pH da solução deve ser controlado cuidadosamente pois, as reações acima ocorrem somente em pH próximo de 7,5.

O método de Nessler é rápido e de simples operação. O reagente de Nessler reage apenas com amônia, não interage com aminas orgânicas e outros compostos nitrogenados.

A quantidade de amônio que pode ser determinada pela reação de Nessler varia de 20 a 250 $\mu\text{g/L}$.³⁰

O reagente de Nessler é preparado da seguinte forma: dissolve-se 100 g de iodeto de mercúrio (II) e 70 g de iodeto de potássio em 100 mL de água destilada e deionizada (isenta de amônia). Então, esta solução é adicionada lentamente a uma segunda solução, resfriada, contendo 160 g de hidróxido de sódio em 700 mL de água também isenta de amônia, e completa-se com água até o volume de 1000 mL.

Adiciona-se 1 mL do reagente de Nessler a cada alíquota de 50 mL de amostra. Depois de decorridos 10 minutos são feitas as medidas de absorbância no UV-Vís no comprimento de onda de 425 nm.

Experimentos similares podem ser realizados com amostras reais de efluentes, porém as amostras devem ser tratadas previamente para que se elimine boa parte da carga orgânica contida. Uma alternativa para a realização destes testes é a coleta de amostras provenientes do final do tratamento secundário, onde a carga orgânica já foi eliminada e o pH ajustado. A comparação de resultados obtidos para as amostras reais e as do estudo preliminar permitirão determinar as condições experimentais adaptadas para os testes em escala piloto como, por exemplo, a quantidade de zeólita a se utilizar, tempo de contato e pH.

6.2. PLANTA PILOTO

Após se obter resultados satisfatórios em escala laboratorial os estudos em uma planta piloto são necessários para que se acertem detalhes e parâmetros pra depois passar para o projeto definitivo a nível industrial. Para se projetar uma coluna de adsorção é necessário compreender os dados de equilíbrio para que se possa completar os dados dinâmicos. Assim se justifica a realização e a importância dos experimentos de bancada que permitem a

obtenção das isotermas de adsorção a partir das quais podem se deduzir os mecanismos de troca iônica.³¹

Nesta etapa os processos físico-químicos que envolvem o método de adsorção para o tratamento de efluentes são realizados através da passagem do líquido a ser tratado por um leito adsorvente contido em um reator. Dois tipos de reatores podem ser utilizados: os de leito fixo ou leito fluidizado, este ainda pode funcionar com fluxo descendente ou ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Os sistemas contínuos de leito fixo são os mais utilizados devido à simplicidade da operação, a possibilidade de tratar grandes volumes de efluente de forma contínua e fácil ampliação da escala de planta piloto para industrial. O leito fixo é constituído de uma coluna com o sólido adsorvente que remove a substância desejada diluída no efluente. Quando adsorvente é mais frágil utilizam-se as colunas com fluxo descende, pois o fluxo ascendente em altas velocidades poderia fluidizar as partículas, causar atrito destas com a parede do leito e arrastar o adsorvente.⁷

Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo fazem a tarefa de modelagem e simulação particularmente difícil. Estas incluem a não linearidade das isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômeno de dispersão fluidodinâmica.³²

Tipicamente para os experimentos em escala piloto utiliza-se uma coluna que pode ser de vidro, acrílico ou policloreto de vinila (PVC), com altura de 30 cm e diâmetro de 2 cm, ver Figura 5. Pode-se adicionar uma bomba peristáltica para que se possa variar o fluxo de efluente de forma controlada. Através destes testes que pode-se chegar à curva de ruptura do sistema, que permite a determinação do tempo de trabalho necessário para que se atinjam os níveis permitidos de concentração do poluente que se deseja eliminar.³²

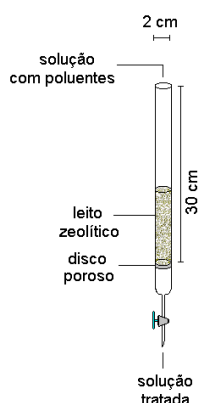


Figura 5 - Modelo de coluna de adsorção para experimentos em escala piloto.

6.3. ESCALA INDUSTRIAL

Industrialmente um sistema de adsorção pode utilizar duas colunas, onde a primeira trabalha com o ciclo de adsorção e a segunda com ciclo de dessorção, esse segundo sendo necessário para a regeneração do adsorvente, ver Figura 6.

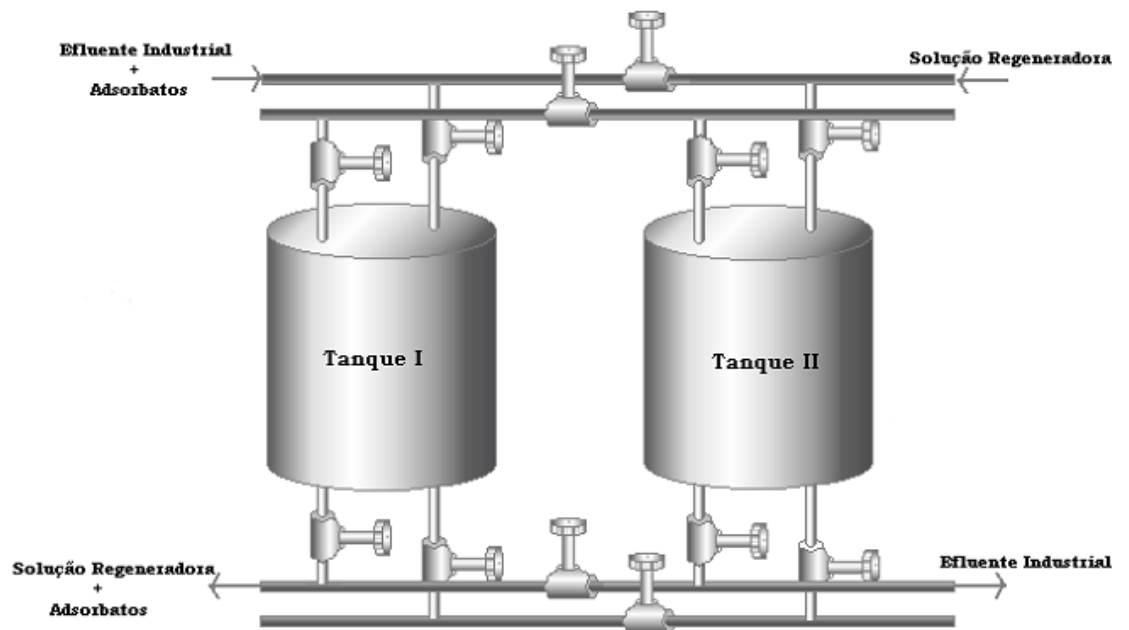


Figura 6 - sistema típico de adsorção industrial em colunas de leito fixo. (adaptada da referência 32)

Exemplificando, uma empresa de médio porte, com capacidade de processar cerca de 60.000 litros de leite, pode, segundo a Licença de Operação da FEPAM, tratar, no máximo, 493.000 litros de efluente por dia. Sendo assim, se a ETE funcionar durante 24 horas por dia, a vazão no final do tratamento secundário será de aproximadamente 5,7 litros por segundo.

Desta forma estipula-se aproximadamente a dimensão das colunas de adsorção que devem ter a capacidade de tratar 493.000 litros de efluente diariamente seguindo uma vazão de saída de 5,7 L/s.

Para uma coluna de leito fixo é desejável que a razão altura versus diâmetro seja grande, de 3/1 a 5/1, por exemplo, desta forma a coluna pode tratar de 2,7 a 6,8 L/s, assim a porcentagem de utilização da capacidade máxima de adsorvente aumenta com essa vazão.³³

Através de uma série de cálculos, desenvolvidos por Fomwalt e Hutchins, e dados da curva de ruptura pode-se chegar às dimensões para as colunas de adsorção industriais.³³

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Moussavi et al., ainda em seu estudo sobre a remoção de amônia utilizando zeólitas como adsorventes, realizou experimentos para analisar a influência do pH nos níveis de adsorção, neste caso foi utilizada uma zeólita natural em sua forma sódica. Os experimentos foram realizados em uma faixa de pH de 2 a 10, na temperatura de 20 °C, tempo de contato de 1 hora e soluções de 50 mg/L de amônia. Os resultados, ver Figura 7, demonstraram que, em media, a remoção dos íons amônio passou de 61% em pH 2 para aproximadamente 68% quando mantêm-se o pH 7. Aumentando o pH para 8 e depois até 10 observa-se um decréscimo no valor de remoção de amônia para 64% e 45,8%, respectivamente.⁴

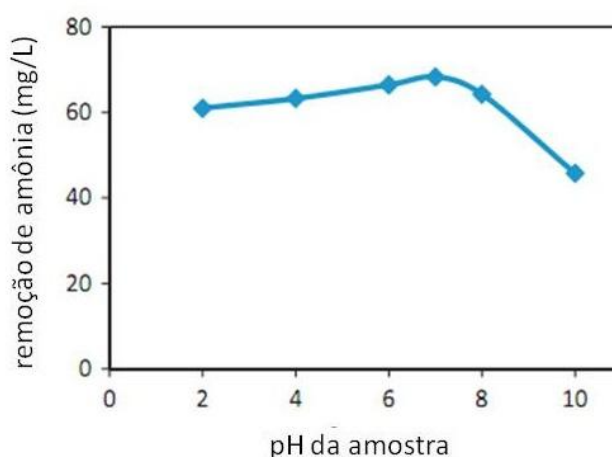


Figura 7 - Remoção de amonia em relação ao pH (adaptada da referencia 3).

Este resultado é muito importante quando se pretende aplicar o método industrialmente, já que, pela legislação vigente, o valor do pH final do efluente deve ficar em torno de 7. Desta forma pode-se regular este valor durante o tratamento primário e secundário para que o efluente chegue a etapa terciária já com o pH otimizado e se alcance maiores níveis de remoção dos íons amônio.

Desta forma, com valores de adsorção máximos em pH neutro, este resultado também justifica que os outros experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção sejam realizados todos neste mesmo pH, com valores próximos de 7.

O comportamento de remoção de amônia em função do pH pode ser explicado considerando a diferença de quantidade de íons hidrogênio, a espécie dominante de íons amônio e a mudança da superfície da zeólita conforme a variação dos valores de pH. Neste caso, o ponto de carga zero, ou seja, valor de pH onde as cargas na superfície da zeólita se anulam é 7,8; o que indica que a superfície da zeólita é positivamente carregada em pH abaixo

de 7,8 e carregado negativamente em valores de pH acima de 7,8. A dissociação da amônia na água também tem relação com o pH, íons amônio são predominantes em valores de pH abaixo de 7, e, acima de 8, a espécie predominante é a amônia molecular, NH_3 , ver Figura 8.

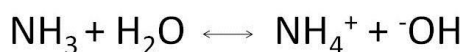


Figura 8 - dissociação da amônia na água em função do pH.

Considerando estes dois fatos, o aumento dos níveis de adsorção com o aumento de pH, até o máximo de 7, pode ser atribuído a diminuição da concentração dos íons hidrogênio disponíveis em solução, o que corresponde ao aumento do pH e, portanto, a menor competição pelos sítios de adsorção entre os íons amônio e hidrogênio.⁴

O decréscimo nos valores de adsorção em pH acima de 8 pode ser explicado pela diminuição da porcentagem de íons amônio na solução e aumento de amônia na forma molecular, o que resulta na diminuição do potencial de troca iônica.⁴

O mecanismo sugerido (ver Figura 9) para a troca iônica entre os íons amônio e os íons compensadores de carga da zeólita pode ser comprovado pela comparação da análise por Fluorescência de Raio-X (XRF) da zeólita antes e depois de passar pelo processo de adsorção, ver Tabela 3.⁴

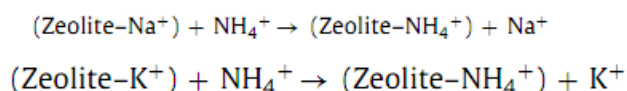


Figura 9 - Mecanismo de adsorção de íons amônio (adaptada da referencia 4).

Tabela 3 – Comparação da composição da zeólita antes e depois de ser usada no processo de adsorção (adaptada da referencia 3).

Componente (%)	Antes da adsorção	Após adsorção
K_2O	4,94	1,36
Na_2O	2,61	2,29

Comparando os dados de composição da zeólita que são apresentados na Tabela 3 vemos que as quantidades de Na e K diminuem depois que a mesma é utilizada nos experimentos de remoção de íons amônio da água. Isto comprova o mecanismo proposto na Figura 9, onde

sugere-se que os íons trocados em maior proporção são Na^+ e K^+ presentes na superfície da zeólita pelos íons amônio, NH_4^+ , presentes na solução.⁴

Na literatura encontra-se a correlação de dados de adsorção com equações empíricas e semi-empíricas. Dentre estas equações as que se destacam são: as isotermas de Langmuir, Freundlich e o modelo BET.³⁴

A teoria de Langmuir assume seguintes hipóteses: um sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de uma determinada espécie; todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade, a adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos e cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida.³⁵ A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida para este método é descrita segundo:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

onde, C_e é a concentração de equilíbrio do componente na fase fluida, Q_e é a concentração de equilíbrio do componente na fase sólida, b é a constante relacionada com o calor de adsorção e Q_m é a capacidade da monocamada.³²

A equação que descreve a isoterma de Freundlich possui a seguinte forma geral:

$$Q_e = F_f \cdot (C_e)^{N_f}$$

onde, F_f e N_f são constantes características do sistema. A equação de Freundlich é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção.³²

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller também foi baseada na teoria de Langmuir e é referida como isoterma de BET. Neste modelo assume-se que a adsorção ocorre de duas formas distintas. A adsorção pode ocorrer na superfície do adsorvente, o que resulta na formação de uma camada molecular e esta será responsável pela formação das próximas camadas a serem adsorvidas, descritas como multicamadas.³⁵ A forma mais utilizada da equação de BET pode ser descrita como:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot B \cdot C_e}{(C_e - C_{sol}) \cdot [1 + (B - 1) \cdot C_e / C_{sol}]}$$

Em que C_{sol} representa a solubilidade do componente em água na temperatura do sistema, Q_m a capacidade da monocamada e B uma constante característica.³²

Os dados geralmente são apresentados na forma de curvas de ruptura e isotermas de adsorção e há uma classificação de acordo com o comportamento observado. As isotermas de

adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto do equipamento industrial ou na determinação das condições de operação da planta.^{26, 34}

Na prática os experimentos realizados para a obtenção da isoterma de adsorção são os já explicados no item 6.1, ou seja, deixa-se a solução de trabalho contendo os íons de interesse em contato com o adsorvente e retiram-se alíquotas em diferentes intervalos de tempo, gerando, por exemplo, um gráfico como o apresentado na Figura 10.

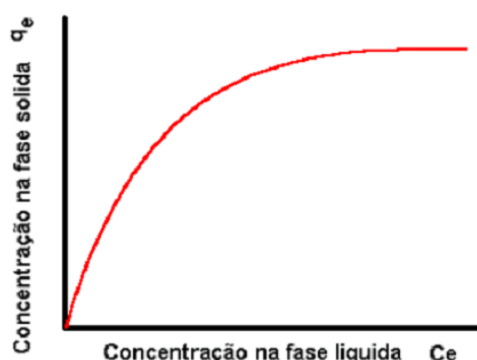


Figura 10 - Representação esquemática de uma isoterma de adsorção (adaptada da referência 32).

Para identificar a qual modelo pertence a curva obtida experimentalmente se realiza uma comparação do fator de correlação, R^2 , obtido para cada isoterma, aquela em que o valor de R se aproximar mais da unidade corresponde ao modelo de adsorção do sistema de trabalho.

Kan Fu et al., por exemplo, em seu estudo sobre remoção de amônia de água do mar utilizando zeólitas, após realizar os experimentos obteve duas curvas de adsorção, uma para o modelo de Freundlich e outra para o modelo de Langmuir. Considerou-se o modelo de Freundlich mais apropriado devido aos valores do fator de correlação R^2 terem ficado entre 0,995 e 0,999, sendo que para o modelo de Langmuir os valores foram de 0,894 e 0,936.²⁶

O formato da curva resultante também pode fornecer alguns dados relevantes para a análise do sistema, como, por exemplo, uma curva de isoterma plana indica uma pequena zona de transferência de massa, o que significa que o adsorvente adsorve componentes com uma capacidade constante em uma faixa de concentração de equilíbrio. Uma curva de isoterma inclinada indica ampla zona de transferência de massa com capacidade de adsorção que aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio na fase fluida.³²

Os dados experimentais de ensaios de adsorção também podem ser expressos na forma de curvas de ruptura, tanto as colunas que operam em leito fluidizado quanto as de leito fixo, que é o caso deste trabalho.³⁴

A Figura 11 mostra um esquema que relaciona o estado da coluna de adsorção em termos de quantidade e local do poluente adsorvido e uma curva de ruptura. A nível operacional uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver o contaminante desejado, esse tempo de trabalho é definido pela curva de ruptura.

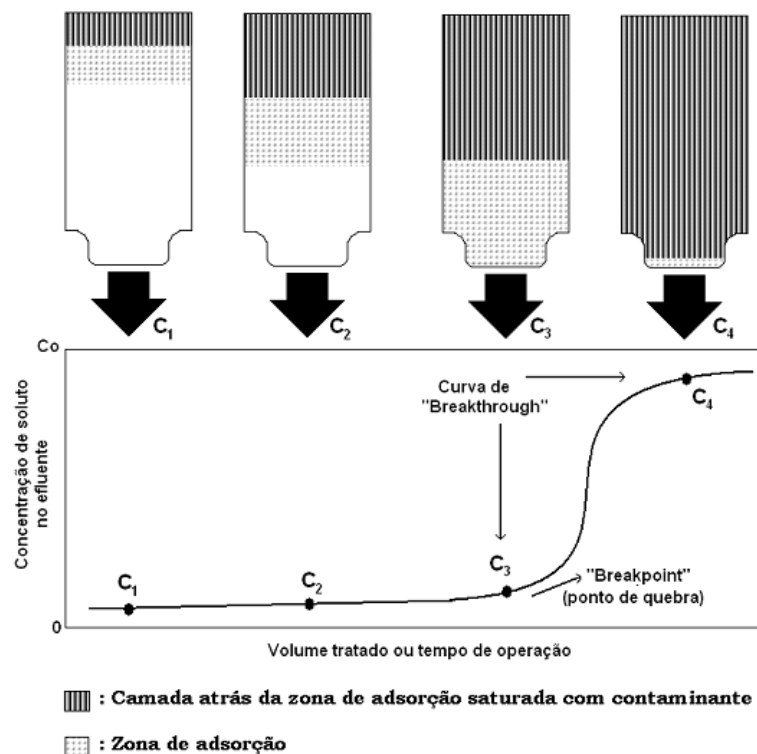


Figura 11 - Esquema representativo de uma curva de ruptura (adaptada da referencia 32).

Considerando colunas de leito fixo de fluxo descendente, a solução contendo os íons amônio passa através de uma camada de adsorvente inicialmente livre. A camada superior em contato com o líquido que ingressa adsorve os poluentes de forma rápida e efetiva. No início da operação, durante a percolação, aos poucos as camadas inferiores de adsorvente adsorvem o poluente quase em sua totalidade, desta forma o líquido que sai da coluna é praticamente livre do poluente que se quis eliminar, o ponto C_1 na curva representa esta situação.

No decorrer da operação a região de cima da coluna se encontra praticamente saturada e a região ou zona de adsorção, onde a concentração muda rapidamente, diminui com o passar do tempo. Conforme o prolongamento da operação, o líquido segue o fluxo descendente, a zona de adsorção e a zona da coluna saturada se movimentam também de cima para baixo na coluna. Assim, a retenção do poluente por adsorção se torna menos eficiente, porém a concentração do efluente na saída da coluna continuará sendo próximo a zero, essa situação corresponde ao ponto C_2 na curva.

Quando a zona de adsorção atinge o fundo do leito situação que corresponde ao ponto C_3 , a concentração do efluente que sai tem valor consideravelmente alto, este ponto é chamado de ponto de quebra (“*Breakpoint*”). A partir de C_3 a concentração do contaminante no efluente na saída da coluna aumenta rapidamente até atingir praticamente o valor inicial, situação correspondente a C_4 . A parte da curva entre o ponto C_3 e C_4 é a chamada curva de quebra (“*Breakthrough*”), é quando atinge-se o equilíbrio e já não ocorre mais adsorção devido a saturação do adsorvente.

A condição de ruptura, ou seja, o tempo ou o volume de efluente tratado que lhe corresponde é influenciada pelos seguintes parâmetros: a taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial do poluente, o comprimento e o diâmetro da coluna. O tempo para atingir o ponto de ruptura geralmente é diminuído com o comprimento da coluna, aumento da vazão e da concentração inicial do efluente.

7.1. ESTIMATIVA DE CUSTOS PARA IMPLANTAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

Para adicionar o tratamento terciário a ETE de uma indústria, com o método de adsorção, deve-se levar em conta alguns gastos específicos de implantação como a mão-de-obra especializada para instalar dutos que direcionem o efluente para as colunas e então para o corpo hídrico receptor, as colunas de adsorção propriamente ditas e o adsorvente.

A mão-de-obra de trabalhadores necessários para a instalação das colunas de adsorção pode variar de região para região. Segundo o Sindicato da Indústria da Construção Civil do Estado no Rio Grande do Sul, o SINDUSCON-RS, no mês de outubro de 2011, o salário médio de um pedreiro era de R\$ 4,18 por hora de trabalho, o de servente de pedreiro de R\$ 3,22 e o de mestre de obras de R\$ 9,97.³⁵

O preço das tubulações e válvulas necessárias também varia conforme a qualidade e tipo de material de fabricação. As colunas ou tanques podem ser encomendados conforme a necessidade da indústria e cálculo de dimensões sugeridas pelo engenheiro responsável.

O adsorvente, no caso uma zeólita do tipo NaY, pode ser fornecida pela Zeolyst, por exemplo, e custa cerca de R\$ 26,00 por quilograma.³⁴

Apresentamos a seguir uma estimativa de custo para a implementação da proposta apresentada nesse documento, ver Tabela 4. Para preencher a planilha estabelecemos algumas escolhas e hipóteses em relação ao prazo de execução e a natureza e o dimensionamento dos

materiais descritos a seguir. É considerado que a instalação será realizada em uma semana de trabalho (5 dias e 8 horas de trabalho diário) com uma equipe composta por um mestre de obras, dois pedreiros e dois serventes de pedreiro. Em relação ao custo dos materiais, o preço das tubulações pode variar muito de acordo com a natureza do material. Para a realização da instalação optamos pelo uso de tubulações de polietileno de alta resistência (valor estimado em R\$ 20,00 / metro) e de dois tanques de adsorção com capacidade para 500 L, sendo um para a adsorção propriamente dita e outro onde ocorrerá a regeneração do adsorvente. Para a instalação de duas colunas com um leito zeolítico de aproximadamente 70 cm de altura é necessário a compra de cerca de 150 kg de zeólita em cada coluna.

Tabela 4 – Estimativa do investimento financeiro necessário para implantar o método de adsorção em uma indústria que possui tratamento de efluentes até a etapa secundária.

Natureza do gasto	Descrição	Custo (R\$)
Mão-de-obra		
	Construção e instalação	700,00
	Sub-Total	700,00
Materiais		
	Tubulações (50 m)	1.000,00
	Adsorvente (300,00 kg de zeólita)	7.800,00
	Tanques de adsorção (2)	1.500,00
	Sub-Total	10.300,00
	Total	11.000,00

8. CONCLUSÃO CRÍTICA

Praticamente todos os dias a mídia noticia catástrofes ambientais causados por negligência ou imprudência por parte das indústrias. Na maioria dos casos, um pequeno investimento financeiro poderia minimizar os impactos causados.

As indústrias, desde alguns anos atrás, já vem se preocupando com os danos que suas atividades causam ao meio ambiente e vem investindo cada vez mais nas questões ambientais devido às exigências cada vez mais rigorosas que as leis impõem, as fiscalizações e também devido a aspectos de marketing que envolve a imagem da empresa com a preservação do meio ambiente.

Neste trabalho foi avaliada, a capacidade e eficiência de adsorção das zeólitas frente aos íons amônio presentes nos efluentes de indústrias de vários setores, principalmente a de alimentos envolvida no processamento de leite.

Os dados recolhidos na literatura comprovam a existência de uma relação entre eficiência na adsorção e o pH, sendo que os níveis máximos de remoção de íons amônio são atingidos quando o pH do efluente tem valores em torno de 7, o que corresponde à uma situação conveniente visto que a legislação exige que o efluente final a ser despejado nos corpos hídricos tenha pH neutro. Dessa forma, o efluente chega ao tratamento terciário já com o pH regulado sem que se precise realizar outros ajustes posteriores.

O método de adsorção utilizando zeólitas como adsorventes para íons amônio pode chegar a reduzir o nível destes íons em até 61% do valor inicial nos efluentes, este valor já é bastante bom tendo em vista que o tratamento convencional nestas empresas não é suficiente para o poluente em questão.

O método tem operação bastante simples, porém, depois de implantado na indústria, esta deve contar com o auxílio de um profissional para acompanhar o tratamento e manter as normas de segurança.

REFERÊNCIAS

- [1] GASPAR, A. T. S. F. Bioadsorção de Cromo em Algas Marinhas Utilizando Coluna Extratora. Unicamp, 2003.
- [2] PEREIRA, A. J. R. <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopo-desafios/saber/josealmirfinal.pdf> Acessado em outubro de 2011.
- [3] GIORDANO, G. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. http://www.cepuerj.uerj.br/insc_online/itaguai_2011/edital/superior/biologo/Apostila%20-%20Tratamento%20de%20efluentes%20industriais.pdf Acessado em outubro de 2011.
- [4] MOUSSAVI, G.; TALEBI, S.; FARROKHI, M.; SABOUTI, R. M. Chemical Engineering Journal, 171 (2011), 1159-1169.
- [5] PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e Caracterização da Zeólita ZSM-5 para Uso em Sistemas de Adsorção Química. Comunicado Técnico 107, 2009.
- [6] SARDÁ, L. G. A Utilização da Zeólita na Remoção de Nutrientes do Efluente de Dejetos Suínos. UFSC, 2006.
- [7] KLEINUBING, S. J. Remoção de Cádmiu, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo. UNICAMP, 2006.
- [8] OLIVEIRA, C. R.; RUBIO, J. Materials Research 10 (2007) 407-412.
- [9] MENDONÇA, L. A. Estudo de Viabilidade Técnica de Remoção de Metais a Partir de Zeólitas Comerciais Desativadas. UFRJ, 2005.
- [10] Palavra-chave: estilbita <http://www.webmineral.com/> acessado em agosto de 2011.
- [11] BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Química Nova 30 (2007) 178-188.
- [12] LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Química Nova 24 (2001) 885-892.
- [13] GUTIÉRREZ, M. T. O. Características y Propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nuclerares, México.
- [14] AGUIAR, M. R. M. P, NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. Química Nova 25 (2002) 1145-1154.
- [15] MONTE, M. B. M., RESENDE, N. G. A. M., Zeólitas Naturais, CETEM. Rio de Janeiro, 2005.
- [16] LUZ, A. B., Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. CETEM, Rio de Janeiro, 1995.
- [17] OLIVEIRA, C. R. Adsorção-remoção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizada. UFRGS, 2006.

- [18] PAZIN, E.; CORREA, T. C.; ZSCHONARCK, M. A.; ARROYO, P. A. Estudo da Troca Competitiva de Íons Amônio em Zeólita NaY. Universidade Estadual de Maringá, Anais do XVI EAIC, 2007.
- [19] TEIXEIRA, R. M. Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Bioreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento. UFSC, 2006.
- [20] RENO, S.; GIVAUDAN, G. J.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULLIN, P. Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 468-493.
- [21] 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.
- [22] CASAS, A. Tratamento de Efluentes Industriais Utilizando a Radiação Ionizante de Acelerador Industrial de Elétrons por Adsorção com Carvão Ativado. IPEN-USP, São Paulo-SP, 2004.
- [23] MACHADO, R. M. G.; SILVA, P. C.; FREIRE, V. H. Brasil Alimentos 7 (2007), 34-36.
- [24] MACHADO, I. A., 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, 2006.
- [25] BORBA, C.E. Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo. Unnicamp, 2006.
- [26] FU, K.; LI, Z.; XIA, K.; ZHONG, T. 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications 17 (2011).
- [27] MARELLA, M. S. F.; SILVA, M.G.C. Processo de Remoção de Cádmiio em Zeólita. Unicamp, 2005.
- [28] CINCOTTI, A.; LAI, N.; ORRÚ, R.; CAO, G. Chemical Engineering Journal, 84 (2001) 275-282.
- [29] SANTOS, J. S. Desenvolvimento e Otimização de Metodologias para a Determinação de Nitrogênio. Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- [30] BASSET, J. D.; DENNEY, R. C.; MENDHAM, J. Vogel: Análise de Química Qualitativa. Editora LTC, 6ª edição, 2002.
- [31] BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. [http://www.icp.csic.es/cyted/ Monografias/ MonografiasTeneria/capitulov.htm](http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.htm) Acessado em setembro de 2011.

[32] PERUZZO, L. C. Influencia de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo. UFSC, 2003.

[33] Palavra-chave: adsorção <http://pt.scribd.com/doc/39779967/ADSORCAO> Acessado em outubro de 2011.

[34] Palavra-chave: CAS 1318-01-02 <http://www.sciencelab.com/page/S/PVAR/10433/SLZ1258> Acessado em outubro de 2011.

[35] HOMEM, E.M. Remoção de Chumbo, Níquel, e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado. Unicamp, Campinas-SP, 2001.

[36] Palavra-chave: sinduscon, http://www.sinduscon-rs.com.br/site/imagesdin/471_SALARIOS%20MEDIOS%20-%20OUTUBRO%20-2011.pdf Acessado em outubro de 2011.

ANEXOS

ANEXO A – Exemplo de LO de uma empresa de médio porte situada no interior do Rio Grande do Sul.



1/6

LICENÇA DE OPERAÇÃO

LO N.º [REDACTED]

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental, criada pela Lei Estadual n.º 9.077 de 04/06/90 e com seus Estatutos aprovados através do Decreto n.º 33.765, de 28/12/90, registrada no Ofício do Registro Oficial em 01/02/91, no uso das atribuições que lhe confere a Lei n.º 6.938, de 31/08/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto n.º 99.274, de 06/06/90 e com base nos autos do processo administrativo n.º 5994-05.67/09-1, expede a presente LICENÇA DE OPERAÇÃO que autoriza o:

EMPREENDIMENTO: [REDACTED] CODRAM: [REDACTED]
 EMPREENDEDOR: [REDACTED]
 CNPJ: [REDACTED]
 ENDEREÇO: [REDACTED]
 MUNICÍPIO: Estrela – RS,

A promover a operação relativa à atividade de: BENEFICIAMENTO E INDUSTRIALIZAÇÃO DE LEITE E SEUS DERIVADOS, com 119.194,93 m² de área total, 35.425 m² de área útil, 5.425 m² de área construída e 62 funcionários, para um período de funcionamento de 24 horas/dia,

Localizado: [REDACTED] no município de Estrela – RS.

Com as seguintes condições e restrições:

- 1-esta licença contempla a operação da atividade de *BENEFICIAMENTO E INDUSTRIALIZAÇÃO DE LEITE E SEUS DERIVADOS* para uma capacidade de processamento mensal de 18.000.000 de litros de leite "in-natura", uma capacidade mensal de produção de 2.115.000 kg de leite em pó integral e desnatado, 360.000 kg de creme de leite a 50% de gordura e 900.000 kg de leite condensado;
 - 2-esta licença contempla a operação dos seguintes equipamentos principais: 01 resfriador a placas com capacidade de 50.000 litros/h, 01 pasteurizador com capacidade de 30.000 litros/h, 01 concentrador com capacidade de 25.000 litros/h, 01 secador com capacidade de 25.000 litros/h, 01 centrífuga com capacidade de 30.000 litros/h, 01 sistema de amônia com capacidade de 80.000 litros/h, 01 caldeira com capacidade de 10.000 kg vapor/h, 05 silos isotérmicos totalizando uma capacidade de 425.000 litros;
 - 3-esta licença contempla a operação das seguintes etapas: recebimento da matéria-prima, pasteurização do leite, centrifugação/higienização do leite e estocagem de leite pasteurizado;
 - 3.1-leite em pó: leite pasteurizado, concentração do leite, secagem, envase do leite em pó, estocagem e expedição;
 - 3.2-creme de leite: leite pasteurizado, nata/gordura, concentração, esterilização, homogeneização do creme de leite, envase e expedição;
 - 3.3-leite condensado: leite pasteurizado, diluição com açúcar, concentração, cristalização do leite condensado, envase e expedição;
 - 4-em caso de qualquer alteração que o empreendedor pretenda fazer (alteração de processo, implantação de novas linhas de produção, ampliação de área ou de produção, realocação, etc.) deverá ser providenciado o licenciamento prévio junto à FEPAM;
 - 5-toda a área de recebimento e processamento das matérias-primas e produtos deverá ser impermeabilizada, com previsão de drenagem para o sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais, de modo a evitar a contaminação da área por possíveis vazamentos;
 - 6-deverá ser mantida uma faixa "non aedificandi" de 15 m (quinze metros) de largura ao longo da faixa de domínio das estradas limites, conforme Art.4º, III, da Lei Federal N.º 6.766, de 19 de dezembro de 1979;
- 7quanto às questões biológicas:**
- 7.1-o empreendedor deverá respeitar as Áreas de Preservação Permanente definidas na Lei Federal N.º 4.771, de 15 de setembro de 1965, nas Resoluções CONAMA N.º 302/2002, de 20 de março de 2002, e N.º 303/2002, de 20 de março de 2002, nas Leis Estaduais N.º 9.519, de 21 de janeiro de 1992, e N.º 11.520, de 03 de agosto de 2000;
 - 7.2-deverão ser preservados todos os exemplares arbóreos de espécies nativas, de acordo com a Lei Estadual N.º 9.519, Art. 6º, de 21 de janeiro de 1992 (Código Florestal do Estado do Rio Grande do Sul) e Laudo de Cobertura Vegetal apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4206622 – CREA/RS;

Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler/RS

Rua Carlos Chagas, 55 – Fone: (51) 3225-1588 – FAX: (51) 3212-4151 – CEP 90030-020 – Porto Alegre – RS - Brasil

- 7.3-deverão ser integralmente mantidos e preservados, em suas condições naturais, os espécimes nativos de *jerivás* (*Syagrus romanzoffiana*), conforme Laudo de Cobertura Vegetal apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4206622 – CREA/RS;
- 7.4-deverão ser integralmente mantidos e preservados, em suas condições naturais, os espécimes nativos do gênero *Ficus*, conforme Lei Estadual N.º 9.519, de 21 de janeiro de 1992, Lei Estadual N.º 11.026, de 05 de novembro de 1997, e Laudo de Cobertura Vegetal apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4206622 – CREA/RS;
- 7.5-deverão ser integralmente mantidas e preservadas, em suas condições naturais, as Áreas de Preservação Permanente (APP's) correspondentes a faixas de 50 m (cinquenta metros) de largura ao longo das margens do curso hídrico existente na gleba (Arroio Boa Vista), bem como toda a vegetação existente dentro dos limites dessas áreas, conforme Resolução CONAMA N.º 303/2002, de 20 de março de 2002;
- 7.6-deverão ser integralmente mantidas e preservadas, em suas condições naturais, as Áreas de Preservação Permanente (APP's) correspondentes a faixas de 30 m (trinta metros) de largura ao longo das margens dos cursos hídricos existentes na gleba (sangas sem denominação) localizadas nas porções norte e sudeste da área do empreendimento, bem como toda a vegetação existente dentro dos limites dessas áreas, conforme Resolução CONAMA N.º 303/2002, de 20 de março de 2002;
- 7.7-deverá ser integralmente mantido e preservado, em suas condições naturais, o banhado (área úmida) existente na gleba, assim como todo e qualquer tipo de vegetação associada a essa área, conforme Lei Estadual N.º 11.520, de 03 de agosto de 2000 - (Código Estadual do Meio Ambiente) e Resolução CONAMA N.º 303/2002, de 20 de março de 2002;
- 7.8-deverão ser integralmente mantidas e preservadas, em suas condições naturais, as Áreas de Preservação Permanente (APP's) correspondentes a uma faixa circular com 50 m (cinquenta metros) de raio ao redor da nascente, localizada na porção norte da gleba, assim como toda e qualquer vegetação existente dentro dos limites dessa área, conforme estabelece a Lei Estadual N.º 11.520, de 03 de agosto de 2000 - (Código Estadual do Meio Ambiente), a Resolução CONAMA N.º 303/2002, de 20 de março de 2002, e o Laudo de Cobertura Vegetal apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4206622 – CREA/RS;
- 7.9-o empreendedor deverá manter uma cópia atualizada do Alvará para Atividade com Cadastro Florestal de fornecedor(es) da lenha a ser utilizada no secador/caldeira e atentar para que o(s) fornecedor(es) se encontre(m) cadastrado(s) junto ao Departamento de Florestas e Áreas Protegidas da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul – DEFAP/SEMA, como *Silvicultor*, tendo a responsabilidade de manter a disposição da fiscalização da FEPAM uma cópia atualizada desse documento;
- 7.10-o empreendedor deverá manter atualizado o Alvará para Atividade com Cadastro Florestal da empresa emitido pelo Departamento de Florestas e Áreas Protegidas da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul – DEFAP/SEMA, referente a sua condição de *Consumidor* de material florestal (lenha), tendo a responsabilidade de manter a disposição da fiscalização da FEPAM uma cópia atualizada desse documento;
- 7.11-o empreendedor deverá instalar visivelmente **nos limites** de sua propriedade placas de advertência coibindo a prática de caça ou apreensão de animais silvestres nos limites de toda essa área;
- 7.12-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias**, levantamento fotográfico comprovando a revegetação dos taludes de terraplenagem do terreno localizados próximos à lagoa de homogeneização do sistema de tratamento dos efluentes líquidos industriais;
- 7.13-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias**, proposta de reconfiguração e revegetação do talude marginal do Arroio Boa Vista, o qual é utilizado para a sustentação da canalização de drenagem dos efluentes líquidos industriais tratados provenientes do sistema de tratamento desses efluentes (ETE);
- 7.14-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM relatórios *anuais*, **durante o prazo de vigência desta licença**, referentes às condições de medra de **todos** os exemplares arbóreos utilizados no Projeto de Compensação Ambiental, sendo que cada relatório deverá ser acompanhado da ART (Anotação de Responsabilidade Técnica) do profissional habilitado responsável pelas atividades, bem como do levantamento fotográfico das áreas contempladas pelo plantio. Os referidos relatórios deverão contemplar, também, informações como: o volume de perdas ocorridas durante o tempo transcorrido e projeto de reposição dos espécimes mortos, com cronograma de implantação dessa nova atividade;
- 8-quanto à captação de água subterrânea:**
- 8.1-a captação de água subterrânea deverá ser realizada conforme Portaria DRH N.º 653/2009, de 08/05/2009, emitida pelo Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul – DRH/SEMA, que autoriza a empresa *Promilk Comércio de Produtos Agropecuários Ltda.* a explorar uma vazão de 496

m³/dia, num regime de bombeamento de 31 m³/h, 16 h/d, durante 7 dias/semana, no ponto de coordenadas geográficas 29° 29' 25" S/ 51° 54' 55" W e coordenadas planas 411.279 E / 6.737.324 N;

9-quanto aos efluentes líquidos:

- 9.1-o empreendedor 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;
- 9.2-o empreendedor deverá manter um responsável técnico pela Operação da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE) com a ART (Anotação de Responsabilidade Técnica) atualizada para essa atividade, bem como, apresentar à FEPAM, com uma periodicidade **semestral**, até o **décimo dia** dos meses de **janeiro** e **julho**, *durante o prazo de vigência desta licença*, o relatório técnico, devidamente assinado pelo respectivo profissional responsável, descrevendo as condições de operação da ETE, contendo informações detalhadas relativas a sua operação e acompanhado de levantamento fotográfico, sendo que os relatórios técnicos a serem entregues em **janeiro** deverão ser acompanhados da cópia da ART atualizada do profissional responsável técnico;
- 9.3-a empresa deverá apresentar à FEPAM **no prazo máximo de 30 (trinta) dias** a ART (Anotação de Responsabilidade Técnica) atualizada do profissional habilitado responsável técnico pela Operação da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE);
- 9.4-a vazão máxima permitida para o lançamento dos efluentes líquidos industriais desse empreendimento no Arroio Boa Vista é de 489,0 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 ao Artigo 34 da Resolução CONAMA N.º 357/2005, de 17 de março de 2005;
- 9.5-o empreendedor está sendo incluído 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 01/1998, de 20 de março de 1998, e publicada em 15/04/98, na **classe "C"**, devendo realizar medições e análises de seus efluentes líquidos de acordo com item 9.6 desta Licença e encaminhar à FEPAM a respectiva "Planilha de Acompanhamento de Efluentes Líquidos", cujo modelo encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br (*icenciamento Ambiental/ Resíduos e Efluentes Industriais - SISAUTO- Planilha SISAUTO On Line*), **via digital**, até o **décimo dia** dos meses de **janeiro**, **abril**, **julho** e **outubro**, de acordo com o Artigo 19 da referida Resolução;
- 9.6-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 gerados, após tratamento, para lançamento no Arroio Boa Vista, conforme Resoluções CONSEMA N.º 01/1998, de 17 de março de 2005, e CONSEMA N.º 128/2006, de 24 de novembro de 2006:

PARÂMETROS	PADRÃO DE EMISSÃO A SER ATENDIDO	FREQÜÊNCIA DE MEDIÇÃO	TIPO DE AMOSTRAGEM
Vazão	489,0 m ³ /dia	diária	-
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	bimestral	composta
pH	entre 6,0 e 9,0	diária	simples
DBO ₅ (20 °C)	até 110.mg/L	bimestral	composta
DQO	até 330 mg/L	mensal	composta
Sólidos Suspensos	até 125 mg/L	bimestral	composta
Óleos e Graxas	até 30 mg/L	bimestral	simples
Fósforo	até 3,0 mg P/L ou 75% de remoção *	bimestral	composta
Nitrogênio Total Kjeldahl	até 20 mg N/L ou 75% de remoção *	bimestral	composta
Nitrogênio Amoniacal	até 20 mg/L Nam	bimestral	composta
Coliformes Termotolerantes	até 10 ⁴ NMP/100 ml ou 95% de remoção *	bimestral	simples
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 ser apresentados laudos de análise dos efluentes bruto e tratado para o respectivo parâmetro;

- 9.7-o empreendedor deverá atender aos padrões de emissão para os efluentes líquidos industriais tratados constantes nas Resoluções CONSEMA N.º 128/2006 e CONSEMA N.º 129/2006, ambas de 24 de novembro de 2006, independentemente do acompanhamento do SISAUTO;
- 9.8-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM laudo de análise físico-química de seus efluentes líquidos industriais brutos com uma periodicidade **anual, no mês de dezembro, durante o período de vigência 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, acompanhado do respectivo laudo de coleta, assinado por técnico habilitado;
- 9.9-o empreendedor 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, assinada pelo responsável técnico e pelo responsável legal da empresa, cujo modelo para apresentação da Declaração de Carga Poluidora encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br (Licenciamento Ambiental/Normas Técnicas);
- 9.10-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 12 (doze) meses**, laudos de toxicidade aguda, efetuados em organismos teste de três diferentes níveis tróficos, em laboratório cadastrado junto a esta Fundação, para amostras representativas do efluente industrial tratado, acompanhados dos respectivos laudos de coleta, assinados por técnico habilitado, visando o atendimento da Resolução CONSEMA N.º 129/2006, de 24 de novembro de 2006;
- 9.11-os efluentes líquidos provenientes da área de lavagem dos veículos deverão ser encaminhados ao sistema de tratamentos de efluentes líquidos industriais, conforme projeto apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4328153 – CREA/RS;
- 9.12-os efluentes líquidos domésticos, provenientes dos sanitários e do refeitório, deverão ser convenientemente tratados através de fossa séptica, filtro anaeróbio e sumidouro, conforme projeto apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4398502 – CREA/RS, e dispostos de acordo com as Normas Técnicas da ABNT NBR 7.229/93 e NBR 13.969/97;
- 9.13-o empreendedor deverá recolher separadamente a *gordura/soro do leite*, acondicioná-los de forma estanque em área protegida por bacia de contenção, dando-lhes tratamento e destinação adequados, não podendo ser enviados ao sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais, nem ser lançados em corpos hídricos;
- 9.14-todas as lagoas do sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais deverão ser impermeabilizadas com geomembrana de PEAD, conforme projeto apresentado a esta Fundação sob ART N.º 4328153 – CREA/RS;
- 10-quanto às emissões atmosféricas:**
- 10.1-a emissão de fumaça ou fuligem da caldeira à lenha não poderá ultrapassar, para a densidade colorimétrica, o máximo de 20% (vinte por cento), equivalente ao Padrão 01 da Escala de Ringelmann Reduzida;
- 10.2-os níveis de ruído gerados pela atividade industrial deverão atender aos padrões estabelecidos pela Norma Técnica da ABNT NBR 10151, conforme Resolução CONAMA N.º 001/1990, de 08 de março de 1990;
- 10.3-as atividades exercidas pelo empreendimento deverão ser conduzidas de forma a não emitirem substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites de sua propriedade;
- 10.4-os equipamentos e operações passíveis de provocarem emissões de material particulado deverão ser providos de sistema de ventilação local exaustora e equipamento de controle, ambos, funcionando de forma eficiente, de modo a evitar emissões visíveis para a atmosfera;
- 11-quanto aos resíduos sólidos industriais:**
- 11.1-os resíduos sólidos gerados deverão ser segregados, identificados, classificados e acondicionados para armazenagem temporária na área objeto deste licenciamento, observando as Normas Técnicas da ABNT NBR 12.235 e a NBR 11.174, em conformidade com o tipo de resíduo, até posterior destinação final dos mesmos;
- 11.2-a transferência dos resíduos Classe I, gerados pela atividade industrial, deverá ser acompanhada do respectivo "Manifesto de Transportes de Resíduos – MTR", conforme Portaria FEPAM N.º 47-95/98, publicada no DOE em 29/12/98, e realizada por veículos licenciados pela FEPAM para Fontes Móveis com potencial de poluição ambiental;
- 11.3-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;

- 11.4-o empreendedor deverá verificar o licenciamento ambiental das empresas para as quais seus resíduos são encaminhados e atentar para o seu cumprimento, pois, conforme o Art. 9º do Decreto Estadual N.º 38.356, de 01 de abril de 1998, a responsabilidade pela destinação adequada dos mesmos é da fonte geradora, independente da contratação de serviços de terceiros;
- 11.5-o empreendedor 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 - Planilhas de Acompanhamento/ SIGECORS/Planilhas de Geração de Resíduos Sólidos On Line*);
- 11.6-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias**, proposta de adequação da área de armazenamento temporária dos resíduos gerados na obras de implantação do empreendimento, acompanhada da ART (Anotação de responsabilidade Técnica) do profissional responsável por essa proposta e de seu cronograma de implantação, uma vez que esses resíduos estão espalhados a céu aberto na área próxima à lagoa de homogeneização do sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais;
- 12-quanto aos riscos industriais:**
- 12.1-o empreendedor deverá manter atualizado, *durante o período de validade desta licença*, o Alvará de Prevenção e Proteção Contra Incêndio expedido pelo Corpo de Bombeiros Municipal, de conformidade com as Normas em vigor, relativo ao sistema de combate a incêndio desse empreendimento, devendo apresentar a esta Fundação, **anualmente no mês de julho**, sua cópia em vigor;
- 12.2-o transporte de produtos perigosos, utilizados ou produzidos no processo industrial do empreendimento, só poderá ser realizado por veículos licenciados pela FEPAM para Fontes Móveis com potencial de poluição ambiental;
- 12.3-o empreendedor deverá enviar à FEPAM, **no prazo máximo de 60 (sessenta) dias**, cópia do Relatório de Inspeção realizada no tanque de amônia utilizada para refrigeração industrial, bem como deverá cumprir com a Norma Regulamentadora NR-13 para a frequência das Inspeções de Segurança Periódica dessa tancagem, devendo enviar, **nesse mesmo prazo**, cópia do cronograma previsto para a realização dos ensaios no tanque de amônia e, sempre apresentar a esta Fundação, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias após o final de cada inspeção**, cópia dos Relatórios de Inspeção realizada, sendo que as Inspeções de Segurança deverão ser realizadas por profissional habilitado, assim como os referidos relatórios deverão conter, *no mínimo*, os tópicos exigidos na NR-13 para elaboração de Relatórios de Inspeção e ser acompanhados da(s) ART(s) (Anotação de Responsabilidade Técnica) dos profissionais envolvidos e dos documentos comprobatórios da habilitação desses profissionais para a realização da inspeção;
- 13-quanto à área de tancagem:**
- 13.1-a área de tancagem de amônia deverá ser impermeabilizada e protegida por bacia de contenção, conforme a coletânea de Norma Técnica da ABNT NBR 17.505, de modo a evitar a contaminação da área por possíveis vazamentos;
- 13.2-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias**, proposta de adequação da área da bacia de contenção do tanque de óleo diesel, quanto à área de proteção devidamente impermeabilizada contemplando sistema de drenagem e coleta de possíveis vazamentos e escoamento da água das chuvas;
- 14-o empreendedor deverá apresentar à FEPAM, **no prazo máximo de 30 (trinta) dias**, proposta de implantação de áreas impermeabilizadas de carga/descarga de caminhões (tanque de óleo diesel, tanque de concentração de flotado, decantador secundário e tanque de lodo ativado), acompanhada da ART (Anotação de Responsabilidade Técnica) e dos respectivos cronogramas de implantação, devidamente protegidas por um sistema de drenagem e coleta de possíveis vazamentos e escoamento da água das chuvas;
- 15-o empreendedor não poderá utilizar embalagens plásticas, de papel ou similares que utilizem tintas com componentes tóxicos ou produtos reciclados, bem como atender ao que determina a Lei Federal N.º 9.832, de 14 de setembro de 1999, que proíbe o uso de embalagens metálicas soldadas com liga de chumbo e estanho para acondicionamento de gêneros alimentícios, exceto para produtos secos ou desidratados;
- 16-o empreendedor deverá fixar na área desse empreendimento, em local de fácil visibilidade à sociedade civil, placa para divulgação da presente licença, conforme Portaria N.º 17/2009 – DPRES/FEPAM, de 14 de abril de 2009, cujo modelo está disponível no site da FEPAM, www.fepam.rs.gov.br. A referida placa deverá ser mantida fixa durante todo o período de vigência desta licença.



COM VISTA À SOLICITAÇÃO DE RENOVAÇÃO DA LICENÇA DE OPERAÇÃO, O EMPREENDEDOR DEVERÁ APRESENTAR:

- 01-requerimento solicitando a renovação da Licença de Operação;
- 02-cópia desta licença;
- 03-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 desses profissionais para a realização da referida Auditoria Ambiental;
- 04-o formulário ILAI - Informações para Licenciamento de Atividades Industriais devidamente preenchido e atualizado em todos os seus itens (o formulário encontra-se disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br, em *Licenciamento Ambiental/Formulários/Licença/Indústria/Licença de Operação-ILAI/LO*);
- 05-comprovante de pagamento dos custos dos Serviços de Licenciamento Ambiental, conforme Tabela de Custos disponível na home-page da FEPAM: www.fepam.rs.gov.br.

Havendo alteração nos atos constitutivos, cópia da mesma deverá ser apresentada, imediatamente, à FEPAM, sob pena do empreendedor acima identificado continuar com a responsabilidade sobre a atividade/empreendimento licenciado por este documento.

Este documento licenciatório perderá sua validade caso os dados fornecidos pelo empreendedor não correspondam à realidade ou algum prazo estabelecido nas condições acima seja descumprido.

Esta Licença não dispensa nem substitui quaisquer alvarás ou certidões de qualquer natureza exigidos pela legislação Federal, Estadual ou Municipal, nem exclui as demais licenças ambientais.

Esta licença deverá estar disponível no local da atividade licenciada para efeito de fiscalização.

Data de emissão: Porto Alegre, 10 de julho de 2009.

Este documento licenciatório é válido para as condições acima até: 09 de julho de 2013.

Este documento licenciatório foi certificado por assinatura digital, processo eletrônico baseado em sistema criptográfico assimétrico, assinado eletronicamente por chave privada, garantida a integridade de seu conteúdo e está à disposição no site www.fepam.rs.gov.br.

Identificador do Documento:355713