



**UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**  
**MULTICAMPI APUCARANA E LONDRINA**

**DANIEL GRAIZE TRINDADE**

**TECNOLOGIA PARA ABATIMENTO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO**  
**EM ESCALA INDUSTRIAL**

**LONDRINA**

**2022**

DANIEL GRAIZE TRINDADE

**TECNOLOGIA PARA ABATIMENTO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO  
EM ESCALA INDUSTRIAL**

**TECHNOLOGY FOR INDUSTRIAL-SCALE ABATEMENT OF NITROGEN OXIDES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/ multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

LONDRINA

2022



4.0 Internacional

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina



DANIEL GRAIZE TRINDADE

## **TECNOLOGIA PARA ABATIMENTO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM ESCALA INDUSTRIAL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 29 de Julho de 2022

Dr. Alesandro Bail, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Alexandre Sylvio Vieira Da Costa, Doutorado - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (Ufvjm)

Ana Maria Ferrari Lima, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 09/08/2022.

TRINDADE, Daniel. **Tecnologia para abatimento de óxidos de nitrogênio em escala industrial**. 2022. 52. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2022.

## RESUMO

O desenvolvimento industrial apresenta uma relação íntima com o contínuo avanço em busca de inovações nos mais variados setores. Contudo, esses avanços trazem implicações negativas, como o aumento considerável da emissão de gases nocivos na atmosfera terrestre, tais como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. A emissão desses gases tornou-se o principal fator de risco ambiental em escala mundial e, por isso, controlada pela legislação de cada país, devido aos danos ambientais, à saúde humana e aos ecossistemas. Dentre esses gases, os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) destacam-se devido à sua origem a partir de combustíveis fósseis em processos produtivos, usinas termoelétricas e veículos motorizados. No processo de decapagem química esses gases são lançados na atmosfera por ação da evaporação e transformações químicas do ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a elevadas temperaturas. Os métodos para lavagem e purificação desses gases são relativamente complexos e podem impor limitações de ordem econômica. Alternativas para a redução das emissões de gases poluentes, bem como para sua purificação e reaproveitamento dos resíduos gerados, podem resultar em expressivos ganhos econômicos e socioambientais. A solução proposta para indústria metalúrgica é baseada em um sistema de absorção de gases em solução de ureia para a redução da concentração de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) emitidos na atmosfera. Acompanhou-se os processos de forma preliminar analisando as concentrações no tanque de trabalho (sem tratamento) e na chaminé (após o tratamento), pH, condutividade e o aspecto visual. Os resultados obtidos através da aplicação da solução de lavagem de ureia com aditivo clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) em concentrações definidas neste trabalho durante quatro dias no sistema de lavagem de gases da empresa metalúrgica demonstraram uma remoção média diária de 85,5% de óxidos de nitrogênio, bem como a saturação da solução e substituição da mesma no quarto dia a partir dos dados de condutividade. Verificou-se também que o pH se encontra fora da faixa ideal segundo a literatura (pH 5-9), apresentando-se na faixa de 3, mas que é necessária a realização de um estudo de viabilidade econômica incluindo o controle fino do pH, visando otimizar a relação custo-benefício. Os resultados demonstraram o potencial da solução proposta para o abatimento de NO<sub>x</sub> e que o teste realizado em escala industrial atingiu os padrões impostos pela legislação vigente de emissão de NO<sub>x</sub>.

**Palavras chave:** Gases poluentes; Óxidos de nitrogênio, Chuva ácida; Ureia, Lavador de gases.

TRINDADE, Daniel. **Technology for abatement of nitrogen oxides on an industrial scale**. 2022. 52. Dissertation (Master's in Environmental Engineering) - Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2022.

### ABSTRACT

The industrial development presents a close relationship to continuous advancement searching for innovations in the most varied sectors. However, these advances brought negative implications, such as the considerable increase in the emission of harmful gases in the Earth's atmosphere, such as CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>. The emission of these gases has become the main environmental risk factor on a global scale and, therefore, controlled by the legislation of each country, due to environmental damage, human health and ecosystems. Among these gases, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) stand out due to their origin from fossil fuels in production processes, thermoelectric plants and motor vehicles. In the chemical pickling process, these gases are released into the atmosphere by the action of evaporation and chemical transformations of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) at high temperatures. The methods for washing and purifying these gases, although well established, are relatively complex and may impose economic limitations. From this, more accessible and efficient alternatives for reducing pollutant gas emissions, as well as for their purification and reuse of generated waste, can result in significant economic and socio-environmental gains. The solution proposed for the metallurgical industry that performs chemical pickling from nitric acid is based on a gas absorption system in urea solution to reduce the concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emitted into the atmosphere. The processes were monitored in a preliminary way, analyzing the concentrations in the work tank (without treatment) and in the chimney (after treatment), pH, conductivity, and the visual aspect. The results obtained by applying the urea washing solution with sodium chlorite additive (NaClO<sub>2</sub>) at concentrations defined in this work for four days in the gas washing system of the metallurgical company showed an average daily removal of 85.5% of oxides of nitrogen, as well as the saturation of the solution and, consequently, the need to change it on the fourth day from the conductivity data. It was also verified that the pH is outside the ideal range according to the literature (pH 5-9), presenting itself in the range of 3, but that it is necessary to carry out an economic feasibility study including the fine control of the pH, to optimize the cost-benefit ratio. The results demonstrated the potential of the proposed solution for the abatement of NO<sub>x</sub> and that the test carried out on an industrial scale reached the standards imposed by the current legislation on the emission of NO<sub>x</sub>.

**Keywords:** Polluting gases; Nitrogen oxides; Acid rain; Urea; Gas scrubber.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Emissão global total de CO <sub>2</sub> entre os anos 1750 - 2019. ....	5
<b>Figura 2</b> – Representação esquemática da formação da chuva ácida e demais processos associados. ....	8
<b>Figura 3</b> – Fluxo de resíduos gerados nas linhas de decapagem. ....	11
<b>Figura 4</b> – Representação da difusão e adsorção de contaminantes no carvão ativado. ....	15
<b>Figura 5</b> – Princípios de funcionamento de um lavador Venturi. ....	17
<b>Figura 6</b> – Lavador centrífugo. ....	18
<b>Figura 7</b> – Lavador de gases convencional (leito fixo/ torre de recheio). ....	19
<b>Figura 8</b> – Ponto de coleta das amostras de solução de lavagem. ....	21
<b>Figura 9</b> – Frasco lavador de gás para coleta de amostras gasosas. ....	23
<b>Figura 10</b> – Diagrama de blocos do sistema industrial de lavagem de gases. ....	24
<b>Figura 11</b> – Torre de lavagem de gases da empresa. ....	25
<b>Figura 12</b> – Estrutura interna da torre de lavagem de gases. ....	26
<b>Figura 13</b> - Caixa de lavagem e resfriamento horizontal. ....	28
<b>Figura 14</b> – Caixa de retorno. ....	29
<b>Figura 15</b> – Registro da <b>(a)</b> imagem da emissão do gás sem tratamento e <b>(b)</b> imagem da emissão do gás tratado. ....	32
<b>Figura 16</b> – Curva de pH do NO <sub>x</sub> 50 ao longo do tempo. ....	33
<b>Figura 17</b> – Condutividade do NO <sub>x</sub> 50 ao longo do processo. ....	36
<b>Figura 18</b> – Emissão de óxidos de nitrogênio no tanque de trabalho (sem tratamento). ....	39
<b>Figura 19</b> – Emissão de óxidos de nitrogênio na chaminé (após tratamento). ....	40
<b>Figura 20</b> – Gráfico de lançamento de óxidos de nitrogênio. ....	41
<b>Figura 21</b> – Principais reações ocorridas no abatimento de óxidos de nitrogênio. ....	43

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Sistema de abatimento de gases poluentes. ....20

**Tabela 2** – Concentrações e abatimento da emissão de gases NO<sub>x</sub>.....37

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	III
<b>ABSTRACT</b> .....	V
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VI
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	VII
<b>SUMÁRIO</b> .....	VIII
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
2.1. Objetivo Geral.....	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	5
3.1. Poluentes atmosféricos gasosos.....	5
3.1.1. Óxidos de nitrogênio.....	6
3.2. Chuva ácida.....	7
3.3. Decapagem química.....	10
3.4. Purificação de gases via úmida.....	12
3.4.1. Aditivos em soluções de lavagem.....	13
3.5. Precipitador eletrostático.....	14
3.6. Depuração úmida por adsorção.....	14
3.7. Depuração úmida por absorção (lavadores).....	16
3.7.1. Lavador Venturi.....	16
3.7.2. Lavador centrífugo.....	18
3.7.3. Lavador convencional (leito fixo).....	18
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
4.1. Materiais.....	20
4.2. Formulação da solução de lavagem.....	20
4.3. Amostragem <i>in situ</i> .....	20
4.3.1. Coleta da solução de lavagem.....	20
4.3.2. Coleta dos gases de exaustão.....	22
4.4. Caracterização das amostras.....	22
4.4.1. Caracterização da solução de lavagem.....	22
4.4.2. Caracterização dos gases de exaustão.....	23
4.5. Sistema Industrial.....	24



4.5.1.	Torres de lavagem.....	25
4.5.2.	Caixa de Lavagem e Resfriamento Horizontal <i>in situ</i> .....	27
4.5.3.	Caixa de Retorno <i>in situ</i> .....	28
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
5.1.	Obtenção da solução de lavagem .....	30
5.2.	Caracterização das amostras.....	31
5.2.1.	Análises da solução de lavagem .....	31
5.2.2.	Análise visual dos gases de exaustão .....	31
5.3.	Avaliação da capacidade de absorção de NO <sub>x</sub> .....	33
5.3.1.	Efeito do pH.....	33
5.3.2.	Efeito da adição de NaClO <sub>2</sub> .....	35
5.3.3.	Análise da condutividade.....	36
5.3.4.	Análise da concentração dos óxidos .....	37
5.4.	Produtos e mecanismos da Reação .....	42
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES FUTURAS</b> .....	<b>46</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>47</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, proporcionado desde a Revolução Industrial no século XVIII, inovou todo o contexto de produção e os modos de vida, com atualizações e novidades contínuas nos mais diversos setores, desde a agropecuária, área hospitalar, de tecnologias e processos industriais. Contudo, esses avanços trouxeram implicações negativas, tal como o aumento considerável da emissão de gases nocivos na atmosfera, sendo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) um dos mais importantes gases responsáveis pelo chamado efeito estufa.

As emissões de  $\text{CO}_2$  mostraram um crescimento exponencial ao longo dos anos, sobretudo após a Revolução Industrial, período em que se observa o início de expressivas emissões, principalmente após meados de 1850. Nos últimos 30 anos ocorreu uma forte acentuação das emissões de  $\text{CO}_2$ , sendo que mais da metade dessas emissões está concentrada nesse período, evidenciando a necessidade de intervenções que ajudem a frear o crescimento descontrolado dessa classe de poluente afim de se tentar garantir um futuro sustentável para as atuais e futuras gerações.

A poluição na atmosfera pode ser causada por diversas substâncias, no entanto, existem aquelas que recebem maior destaque no setor industrial. Por exemplo, segundo Rezende et al. (2021), na combustão de biodiesel, e de acordo com Suárez (2019), para a produção de papel Kraft, assim como para outros processos de combustão e processos industriais, os principais poluentes emitidos na atmosfera são os materiais particulados, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{SO}$  e  $\text{SO}_2$ ), entre outros.

A partir disso, a poluição do ar tornou-se o principal fator de risco ambiental em escala mundial. Estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS) mostram que cerca de 7 milhões de mortes, são atribuíveis aos efeitos conjuntos da poluição do ar anualmente. De acordo com o relatório da OMS, essas mortes estão ligadas a doenças crônicas, como a doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC); doença cardíaca isquêmica (DCI), esta

representa 25% das mortes; diabetes do tipo II, bem como outras condições, tais como câncer no pulmão (29% das mortes) e infecções respiratórias agudas em crianças (OMS, 2021).

Além dos números preocupantes relativos às doenças e mortes, as quais podem acometer inclusive os trabalhadores do setor, causando perda de produtividade do trabalho, são observadas consequências sociais e econômicas, com perda de bem-estar e questões associadas ao uso de recursos e custos hospitalares em nível mundial, sobretudo, para as populações menos favorecidas. Além disso, a poluição do ar também causa danos econômicos com impactos diretos nas culturas agrícolas, em edifícios e infraestruturas – devido à chuva ácida, com danos associados às mudanças climáticas e degradação ambiental (OMS, 2021).

Nesse contexto, para mitigar os impactos ambientais causados por esses gases e para atender às normas e padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através da resolução nº 491/2018, que determina os padrões de qualidade do ar no Brasil, diversos métodos e equipamentos têm sido empregados, sendo que aqueles baseados em lavadores de gases recebem destaque e podem ser encontrados difundidos em diversos setores industriais que possuem altas taxas de emissões de gases na atmosfera (CONAMA, 2018; KUO, CHUANG e CHANG, 2017).

Nesses equipamentos, as partículas de produtos químicos em fase gasosa são absorvidas (ou adsorvidas) no substrato líquido, denominada de solução de lavagem. O processo pode ser físico ou químico, obtendo-se duas fases diferentes. Os produtos químicos retidos no substrato líquido causam a diminuição da concentração dos poluentes da corrente gasosa e da fase gasosa, geralmente composta pelo próprio ar atmosférico. No entanto, a fase líquida pode ter uma composição variada, visando maximizar a eficiência de remoção das partículas, conforme as propriedades do poluente que se deseja remover e, posteriormente, o efluente líquido deve ser devidamente tratado (FERNANDES, 2003; KUO, CHUANG e CHANG, 2017).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo apresentar um método eficiente e de baixo custo, com aplicação industrial em testes *in loco* em uma usina multinacional do setor metalúrgico, visando a captura especialmente de óxidos de nitrogênio e consequente redução de suas emissões, uma vez que esses óxidos resultam de processos de combustão e evaporação em diversos processos industriais (DUNCAN et al., 2016).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um processo de tratamento de gases de óxidos de nitrogênio emitidos em escala industrial, a partir de um lavador de gases baseado na absorção desses poluentes em solução de ureia.

### 2.2. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são necessários:

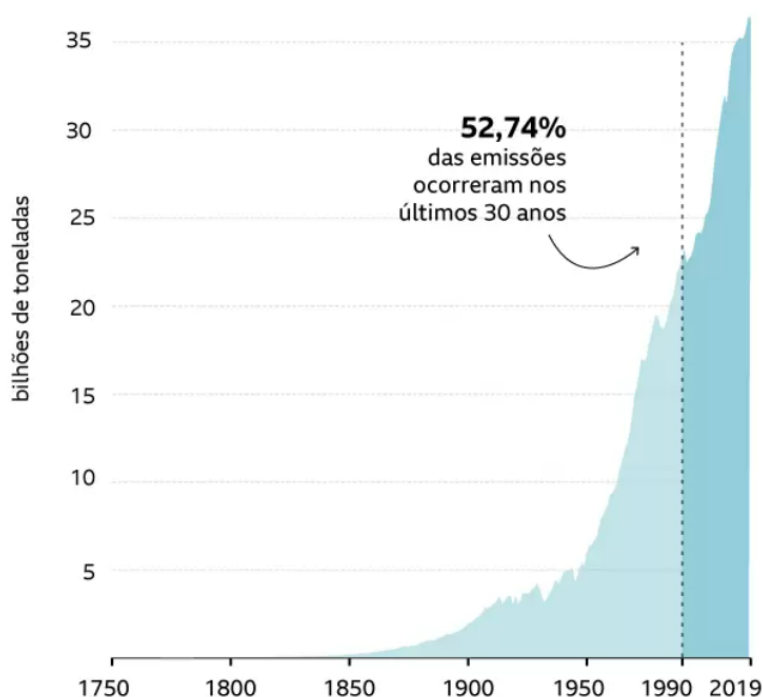
- Desenvolver de uma formulação eficaz à base de ureia e água para o tratamento das emissões de  $\text{NO}_x$ ;
- Determinar a eficiência da solução de ureia na remoção de gases  $\text{NO}_x$ ;
- Avaliar a adição de um agente oxidante à solução de lavagem contendo ureia;
- Realizar o escalonamento do processo de tratamento dos gases de  $\text{NO}_x$ ;
- Analisar por inspeção visual e através de análises laboratoriais a qualidade das correntes de entrada e saída dos gases e monitoramento das concentrações dos gases  $\text{NO}_x$ .

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Poluentes atmosféricos gasosos

Os processos industriais e de geração de energia, veículos automotores e as queimadas são, dentre as atividades antrópicas, as maiores emissoras de substâncias poluentes na atmosfera, muitas delas tóxicas à saúde humana e responsáveis por danos à flora e aos mais diversos materiais (MMA, 2022). As emissões de CO<sub>2</sub> foram intensificadas radicalmente nas últimas décadas, sendo um dos principais fatores responsáveis pelo efeito estufa (Figura 1).

**Figura 1** – Emissão global total de CO<sub>2</sub> entre os anos 1750 - 2019.



Fonte: Global Carbon Project (2020).

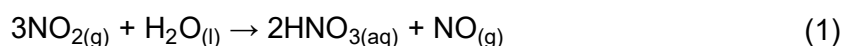
De acordo com o Centro de Prevenção e Controle de Doenças (EPA, 2022b), os seis principais poluentes atmosféricos são o monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), ozônio troposférico, materiais particulados e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>). Conforme o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2022), as indústrias e os veículos

automotores são as principais fontes de óxidos de nitrogênio, sendo considerado um problema em centros urbanos e diversas plantas industriais. Entre esses e outros diversos gases poluentes conhecidos, alguns recebem destaque pelo motivo de serem mais nocivos, ou também pelo maior volume de emissão na atmosfera.

Os poluentes atmosféricos são denominados primários, quando emitidos diretamente da fonte de geração; e secundários, quando formados por meio de reações químicas e fotoquímicas envolvendo gases poluentes já existentes na atmosfera. Nesse contexto, destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) devido à sua origem como poluentes primários em processos produtivos, e pelas consequências que causam ao gerar poluentes secundários, tanto para o meio ambiente e edificações, como para a saúde humana (JUODIS, 2016). Assim, eles serão abordados em seguida segundo sua natureza e os efeitos que causam, bem como os métodos de tratamento de resíduos industriais envolvendo NO<sub>x</sub>.

### 3.1.1. Óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são gases poluentes altamente tóxicos ao meio ambiente, sendo um dos principais contribuintes ao efeito estufa e à chuva ácida, esta que é ocasionada pela reação entre o gás poluente e a água presente na atmosfera. De maneira geral, as moléculas desses gases são oxidadas e retornam ao nível do solo na forma de ácido nítrico (DONDAPATI et al., 2013). A formação de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) é representada pela Equação 1.



Os óxidos de nitrogênio também são encontrados em diversas formas, mas as mais comuns são dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O).

Além do meio ambiente, os óxidos de nitrogênio também são muito nocivos à saúde humana, atacando diretamente as vias respiratórias e desencadeando doenças respiratórias e alérgicas como asma, rinites, irritações (BONINGARI e SMIRNIOTIS, 2016).

Os óxidos de nitrogênio tendem a apresentar diferentes cores na atmosfera dependendo de sua estrutura química. Por exemplo, a molécula de tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ) é incolor, enquanto a molécula do dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) possui cor marrom claro.

O princípio de Le Chatelier diz que uma ação em um sistema em equilíbrio tende a gerar uma reação em um sentido tal que tenda a produzir uma variação de sentido contrário à condição externa modificada (CANZIAN e MAXIMIANO, 2010). Levando em consideração o princípio de Le Chatelier, pode-se então dizer que a formação de  $NO_2$  em uma reação em equilíbrio entre o  $NO_2$  e o  $N_2O_4$  é favorecida com o aumento da temperatura como observado na Equação 2:



Sendo que a entalpia padrão da reação da equação 2 é  $\Delta H = -57,2 \text{ kJ}$ , evidenciando dessa forma a natureza endotérmica da reação química no sentido inverso e o favorecimento termodinâmico da decomposição do  $N_2O_4$  com o aumento da temperatura (CEDG, 2022).

A alternância de cor entre dois tipos de gases é uma característica comumente utilizada como apoio visual para a detecção da presença de  $NO_2$  (marrom) em uma emissão cuja temperatura seja elevada o suficiente para deslocar o equilíbrio químico no sentido inverso da Equação 2.

### 3.2. Chuva ácida

Como mencionado anteriormente, a combinação dos  $NO_x$  com a água presente na atmosfera leva à formação de moléculas altamente ácidas, que precipitarão juntamente com a chuva. As denominadas chuvas ácidas se referem à deposição atmosférica de constituintes

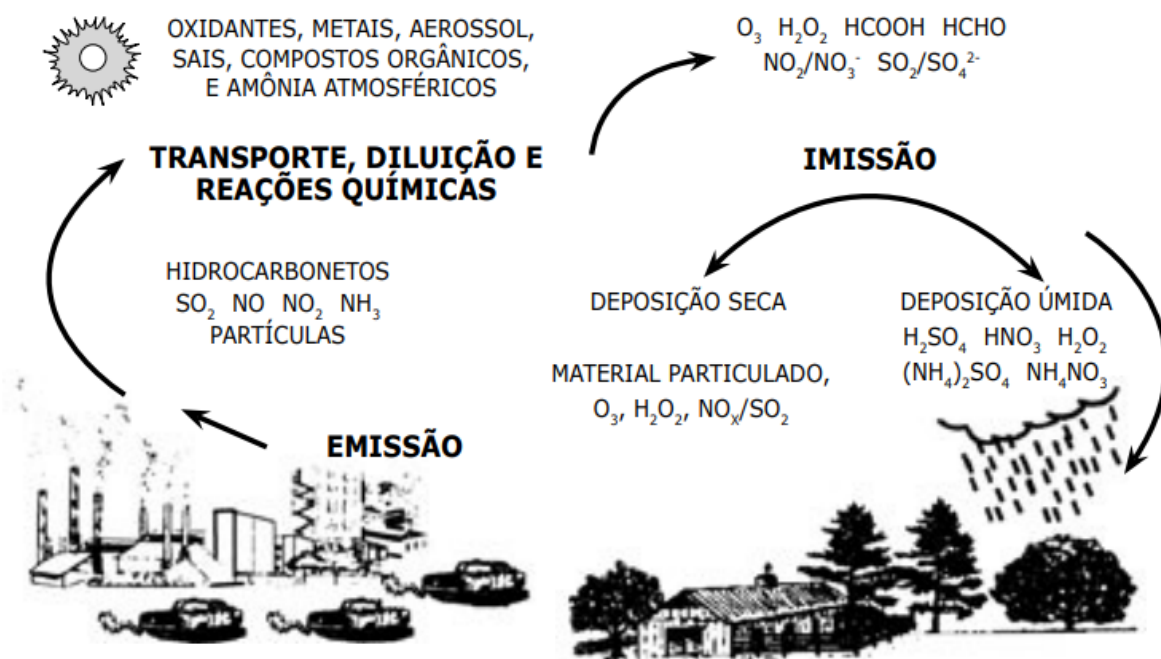


ácidos que impactam no planeta como chuva, neve, partículas, gases e vapor. De acordo com Burns (2016), a chuva ácida foi reconhecida pela primeira vez em 1845 por Ducros e, posteriormente, descrita pelo químico inglês Robert Angus Smith (1852), cujos estudos ligaram as fontes da chuva ácida a emissões industriais e causas de efeitos ambientais deletérios.

No entanto, a compreensão moderna de chuva ácida como problema ambiental causado em grande parte pelas emissões regionais de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) surgiu entre as décadas de 1960 e 1970, com os trabalhos de pesquisadores de diversos países, entre eles Svante Oden, Gene Likens e colaboradores (BURNS, 2016).

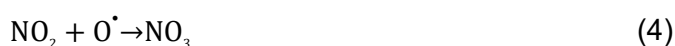
Atualmente, as principais fontes desses gases são a combustão de combustíveis fósseis em usinas termoeletricas, processos industriais e veículos motorizados, onde as partículas poluentes reagem com as moléculas de água na atmosfera por meio de um processo redox para produzir ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), conforme ilustrado na Figura 2 (MOHAJAN, 2019).

**Figura 2** – Representação esquemática da formação da chuva ácida e demais processos associados.



Fonte: Adaptado de Fornaro (2006).

A partir disso, Mahavidhiyalaya (2017), propôs as equações das reações ácidas envolvendo o nitrogênio.



Dessa forma, fica evidente que a partir de poluentes primários, como os óxidos de nitrogênio, surgem poluentes secundários a partir de reações químicas na atmosfera. A formação dos ácidos das equações 3 e 6, ocasiona fortes impactos nos ecossistemas, como a chuva ácida, acidificação do solo, corrosões e doenças respiratórias (MAHAVIDHIYALAYA, 2017; MOHAJAN, 2019).

Segundo a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1999), a chuva ácida é muito prejudicial às florestas, pois limita o acesso do solo a nutrientes importantes, vitais à saúde das árvores, tais como magnésio e cálcio. Sem esses nutrientes, as árvores são mais vulneráveis a infecções e danos causados pelo clima frio e por insetos. A chuva ácida também permite que o alumínio penetre no solo e, com o aumento do teor de alumínio no solo, as árvores têm muita dificuldade em absorver água pelas raízes. Acredita-se que a chuva ácida destrua o revestimento externo das folhas e, quando finalmente se desgastam, o ácido proveniente das precipitações encontra acesso ao interior da planta. O principal efeito da vulnerabilidade da planta à chuva ácida é a descontinuidade da fotossíntese, processo fundamental para a produção de alimento e energia para a planta cuja perturbação pode levar a planta à morte (referência).

Não apenas as plantas são afetadas pela deposição ácida, ela pode prejudicar ecossistemas inteiros. A morte de peixes e o comprometimento de cadeias alimentares podem ser causados pelos efeitos da chuva ácida. Os seres humanos também são prejudicados, pois

ao inspirar as partículas ácidas diminutas uma série de problemas pulmonares-respiratórios e doenças como asma, bronquite crônica (de longo prazo) e pneumonia podem ser desencadeadas (referência).

Além disso, estudos epidemiológicos têm demonstrado correlações entre a exposição aos poluentes atmosféricos e os efeitos de morbidade e mortalidade, causadas por problemas respiratórios (asma, bronquite, enfisema pulmonar e câncer de pulmão) e cardiovasculares, mesmo quando as concentrações dos poluentes na atmosfera não ultrapassam os padrões de qualidade do ar vigentes. As populações mais vulneráveis são as crianças, os idosos e as pessoas que apresentam doenças respiratórias prévias (OMS, 2021; MMA, 2022).

### 3.3. Decapagem química

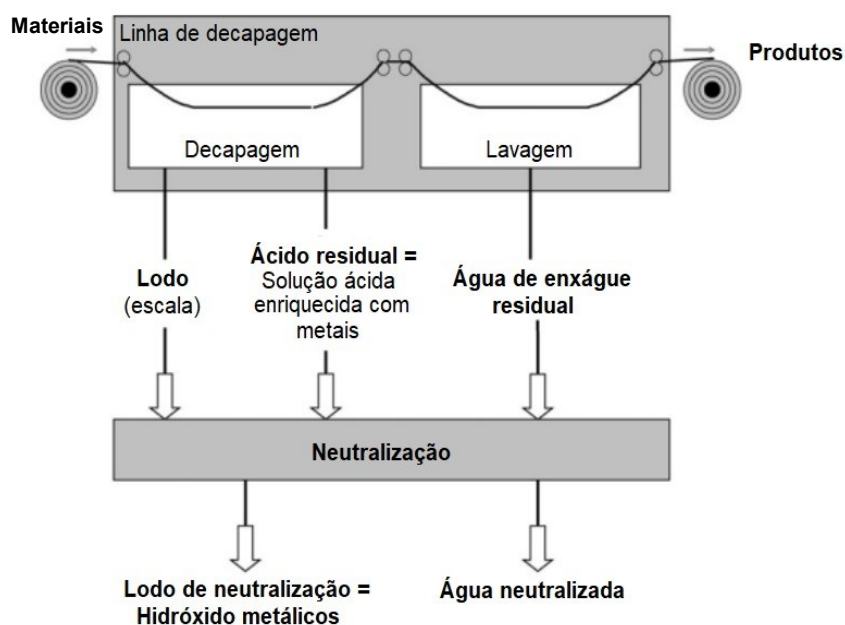
Dentre os diversos processos industriais nocivos ao meio ambiente no que concerne às emissões de gases poluentes, a decapagem química apresenta um papel relevante. O processo de decapagem química é utilizado nas indústrias siderúrgicas como um procedimento de remoção da camada de óxidos aderentes ao metal, cujo jargão da área é carepa (SANTOS et al., 2006).

Esse processo ocorre por meio de uma série de banhos e/ou etapas de jateamento com soluções ácidas, visando o preparo da superfície do metal para posterior recebimento de algum outro tipo de revestimento. A decapagem química é muito utilizada em usinas metalúrgicas durante a laminação de aço, tendo como função tratar quimicamente sua superfície antes das lâminas serem bobinadas e armazenadas para expedição (RÖGENER et al., 2011).

Como resultado da decapagem, é gerado um resíduo ácido com elevada concentração de metais (cromo, níquel, ferro, manganês, entre outros), os quais possuem diferentes concentrações, que são dependentes da composição do material tratado e do nível de tratamento aplicado, sendo que a carepa se desprende da superfície do aço e é solubilizada no meio ácido (DEVI et al., 2014).

Em geral, o resíduo ácido sofre um processo de neutralização, utilizando-se uma solução básica, possibilitando a segregação dos metais na forma de hidróxidos e água neutralizada, conforme ilustrado na Figura 3. Os hidróxidos metálicos são encaminhados para aterros sanitários, apesar de existirem outras formas possíveis de destinação desse resíduo (CUNHA, 2020). Dessa forma, um esquema clássico do processo de decapagem, lavagem do metal, e neutralização do ácido de decapagem e água de lavagem podem ser observados na Figura 3.

**Figura 3** – Fluxo de resíduos gerados nas linhas de decapagem.



Fonte: Adaptada de RÖGENER et al. (2011).

Atualmente, é comum que as indústrias se utilizem do método de neutralização para tratamento do resíduo ácido. Este processo é o mais utilizado por ser considerado de baixo

custo, porém, este método gera além de uma grande quantidade de resíduo sólido, perda dos metais e do ácido, e possíveis contaminações do meio ambiente. No Brasil, foi registrado em 2017 uma produção de 243.000 toneladas de HCl, sendo cerca de 11,7% dessa quantidade usada no setor metalúrgico (ABICLOR, 2017), correspondendo aproximadamente a uma geração de 30.000 toneladas de ácido residual, posteriormente neutralizado e descartado em aterros industriais. Nas plantas industriais do setor de tratamento de superfície, outro ácido mineral amplamente utilizado é o ácido nítrico, devido ao poder oxidante elevado e melhor desempenho na solubilização das impurezas presentes na superfície do aço.

#### 3.4. Purificação de gases via úmida

A tecnologia de abatimento e controle de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) é uma questão relativamente complexa.

As emissões de  $\text{NO}_x$  são geralmente provenientes de fontes de combustão. Esses óxidos de nitrogênio possuem uma quantidade significativa no fluxo de gás durante a queima, assim, as fábricas de ácido nítrico e metalúrgicas tentam minimizar suas emissões de gases  $\text{NO}_x$ . Os depuradores úmidos (absorvedores) podem controlar as emissões de  $\text{NO}_x$  de plantas industriais de produção de ácidos minerais e de decapagem, podendo utilizar soluções básicas, apenas água, solução de ureia ou peróxido de hidrogênio como principais componentes do líquido capaz de capturar o  $\text{NO}_x$  (EPA, 1999).

A melhor forma de lidar com os poluentes do ar é prevenindo a sua geração, no entanto, a forma mais comum de controlar a poluição de óxidos de nitrogênio de decapagem é a técnica de absorção, visando a remoção e tratamento do poluente. De acordo com Kartohardjono et al. (2019), esse método consiste na transferência de compostos em uma fase gasosa para uma fase líquida. As reações ocorrem entre os  $\text{NO}_x$ , contidos na corrente de gás, e a solução absorvente na interface gás-líquido e/ou no volume destinado às soluções absorventes no lado do invólucro da membrana-módulo.

O depurador úmido opera por líquido que flui para baixo por gravidade através de um meio de embalagem, oposto por um fluxo ascendente de gás. Os depuradores operam no intercâmbio de substâncias entre gás e líquido, podendo se utilizar de fenômenos de absorção, adsorção, forças eletrostáticas, forças centrífugas ou até altas pressões. Isso requer que o lavador de gases, dependendo de sua dimensão, tipo de empacotamento, fluxo de líquido, propriedades do líquido, propriedades do gás e fluxo de gás, coletivamente façam com que um depurador tenha a eficiência de controle desejada para cada tipo de partículas estudadas (EPA, 1999; EPA, 2022a).

#### 3.4.1. Aditivos em soluções de lavagem

O uso de aditivos na solução de lavagem pode ocasionar um aumento significativo de eficiência na remoção de espécies químicas de interesse, como ocorre com a adição de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ), o qual com seu elevado potencial de oxidação aumenta em até 97,8% a eficiência na remoção de gases  $\text{NO}_x$  (WEI et al., 2008; FANG et al., 2011; PARK, CHOI e PARK, 2015; YANG et al., 2018; ZHOU e WANG, 2020).

Fang et al. (2011) compararam a adição de  $\text{NaClO}_2$  a outros agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ). Os autores evidenciaram a superioridade do oxidante  $\text{NaClO}_2$ , o qual nas condições experimentais consideradas, contribuiu para a remoção de cerca de 97,8% de óxidos de nitrogênio, frente a cerca de 50% para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaClO}$ . Apesar disso, o  $\text{KMnO}_4$  apresentou uma porcentagem de abatimento similar, cerca de 94%. Uma desvantagem do uso de  $\text{KMnO}_4$  é a presença de espécies reduzidas de manganês no resíduo aquoso após saturação.

Em geral, os aditivos possuem uma função ímpar na solução final, sendo responsáveis por aumentar o potencial de oxidação da solução de lavagem, sendo de extrema importância para a percução da oxidação dos gases óxidos de nitrogênio e conseqüentemente reduzindo

a concentração de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , e outros compostos passíveis de oxidação presentes em uma mistura gasosa.

### 3.5. Precipitador eletrostático

Alternativamente à tecnologia de depuração por lavadores de gases tem-se a precipitação eletrostática. O princípio básico dessa tecnologia é fornecer às moléculas dos gases uma carga eletrostática e depois submetê-las a um campo eletrostático para direcioná-las a uma parede coletora. Nesse processo, uma corrente de gás contendo partículas suspensas é deixada passar entre dois eletrodos eletricamente isolados um do outro, e entre os quais existe uma considerável diferença de potencial elétrico. O eletrodo de alta tensão geralmente tem uma pequena seção transversal e alguma curvatura, por exemplo, um fio. O outro eletrodo pode ser uma placa ou uma superfície com apenas uma leve curvatura. A alta tensão no eletrodo de pequena seção transversal ioniza as partículas de gás e aerossol. Uma coroa é formada por íons, que se ligam às partículas tornando-as iônicas; elas são então atraídas para o eletrodo coletor. Lá, elas podem fluir para baixo ou ser drenadas por gravidade e coletadas no fundo (PARK, CHOI e PARK, 2015).

O precipitador eletrostático é como um decantador por gravidade ou separador centrífugo, mas como a força eletrostática conduz as partículas com mais força para a placa coletora, é mais eficaz em partículas menores do que os decantadores por gravidade e os separadores de ciclone. Ainda assim, o precipitador eletrostático pode ser usado em combinação com outras técnicas, inclusive com a depuração úmida, visando aumentar a eficiência do processo de remoção dessas substâncias (PARK, CHOI e PARK, 2015).

### 3.6. Depuração úmida por adsorção

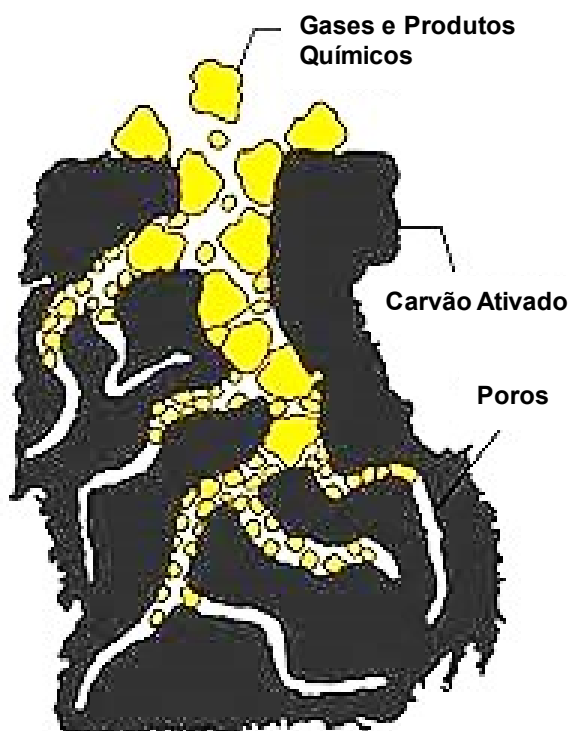
Além disso, existem situações em que os gases apresentam forte odor, e ainda compostos que não podem ser “lavados”, sendo necessário o uso de material com capacidade adsorvente, tal como o carvão ativado e zeólitas.

Esses materiais possuem uma função essencial, pois as moléculas não desejadas ficam retidas em seus poros ou na sua superfície, assim, é necessário também que o material tenha superfície interna suficiente para ter uma boa eficiência de adsorção.

Cada vez mais novas tecnologias de adsorção têm surgido, como zeólitas sintéticas de diversos tipos (DUSSELIER, 2018), estruturas metalorgânicas denominadas como MOFs (ZHOU, 2014) e novos tipos e composições de carvões ativados. Porém, no Brasil, esses materiais ainda não são produzidos em larga escala, principalmente, por causa de viabilidade econômica frente aos processos de absorção já consolidados.

Para o processo de adsorção, ocorre a entrada das partículas e sua difusão nos poros do adsorvente sendo esse processo chamado de fisissorção, evoluindo então para uma difusão molecular para o mais interior dos poros do adsorvente até que ocorro o processo de quimissorção, ou seja, a ligação do adsorvato nos sítios disponíveis no interior do adsorvente. Observa-se na Figura 4 como o carvão ativado adsorve os gases em seus poros.

**Figura 4** – Representação da difusão e adsorção de contaminantes no carvão ativado.



Fonte: Adaptado Siara (2021).



### 3.7. Depuração úmida por absorção (lavadores)

A depuração úmida por absorção, ou lavadores, consiste na passagem de um composto químico líquido reativo em contrafluxo com o gás poluente. Podem ser utilizadas soluções básicas, apenas água, solução de ureia ou peróxido de hidrogênio como o líquido que captura o NO<sub>x</sub>. Esse processo denomina-se lavagem de gases e é realizado em equipamentos chamados de lavadores de gases. Com o contato do líquido com o gás, reações químicas diversas ocorrem e resultam na geração de novas espécies químicas, que ficam solubilizadas no líquido, enquanto o gás tratado possui a carga de poluição mitigada, apresentando níveis aceitáveis para a legislação do local ou perdendo toda a toxicidade (EPA, 2022<sup>a</sup>).

A depuração úmida não controla apenas os óxidos de nitrogênio, também é aplicada para gases ácidos, metais, particulados e compostos orgânicos semivoláteis (como dioxinas e furanos). Compostos hidrofílicos podem ser efetivamente capturados (>90%) no purificador úmido. No entanto, para alguns compostos, como o monóxido de nitrogênio, é possível atribuir um aditivo em baixa concentração com função de oxidá-lo para NO<sub>2</sub>, solúvel em soluções convencionais baseadas em ureia e água (FANG et al., 2011; EPA, 2022<sup>a</sup>).

Em relação à forma de contato partícula/líquido absorvente, tem-se várias possibilidades. As aplicações mais comuns são os lavadores do tipo Venturi, centrífugo e leito fixo, este último também é chamado de convencional ou torre de enchimento.

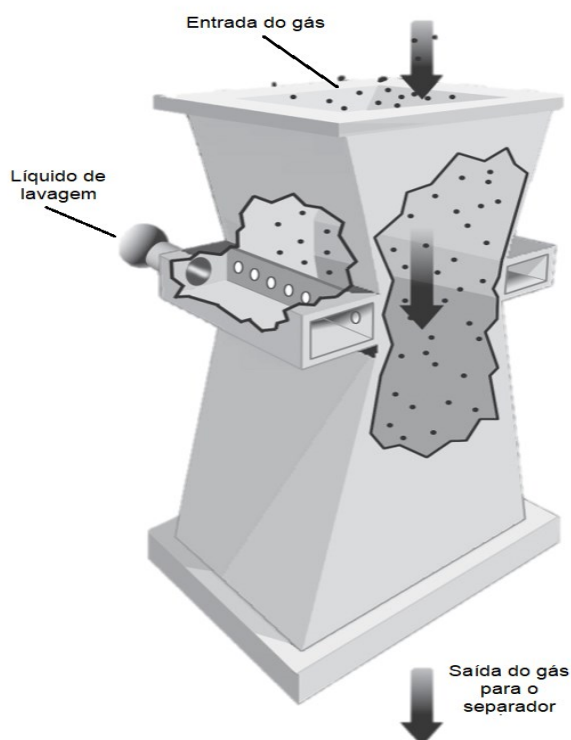
#### 3.7.1. Lavador Venturi

Os lavadores Venturi oferecem uma coleta de alto desempenho de partículas finas, geralmente menores do que 2 µm de diâmetro. Eles são particularmente adequados quando o material particulado é pegajoso, inflamável ou altamente corrosivo. O alto desempenho dos lavadores Venturi é alcançado pela aceleração das velocidades do fluxo de gás, da ordem de 60-180 m/s. Devido à ação de alta velocidade, o líquido de alimentação é atomizado de maneira uniforme ao longo da garganta através de vários bicos de pulverização de baixa

pressão direcionados radialmente para dentro, conforme mostrado na Figura 5. As gotículas aceleram na seção da garganta e, devido à diferença de velocidade entre as partículas e as gotículas, as partículas são impactadas contra as gotículas que se movem lentamente. A aceleração continua até certo ponto na seção divergente do Venturi. A mistura gás-líquido é então direcionada para um dispositivo de separação, como um separador de ciclone, onde o material particulado é separado do fluxo de gás (ÁLVARES JR., LACAVA e FERNANDES, 2002; KRISHNA e MANICKAM, 2017).

Esses lavadores possuem uma característica distinta, que é o contato entre o gás e o líquido por meio de nebulização da solução no caminho do fluxo gasoso. Dessa forma, eles funcionam apenas para aglomerar as partículas, havendo a necessidade de um equipamento complementar para a efetivação da coleta dos aglomerados. Geralmente, utiliza-se um ciclone como coletor para separar as gotículas e os aglomerados do fluxo gasoso. O Venturi está entre os lavadores mais utilizados devido à elevada eficiência de remoção de partículas extremamente pequenas, além de requerer um espaço reduzido e ser de fácil operação (ÁLVARES JR., LACAVA e FERNANDES, 2002).

**Figura 5** – Princípios de funcionamento de um lavador Venturi.

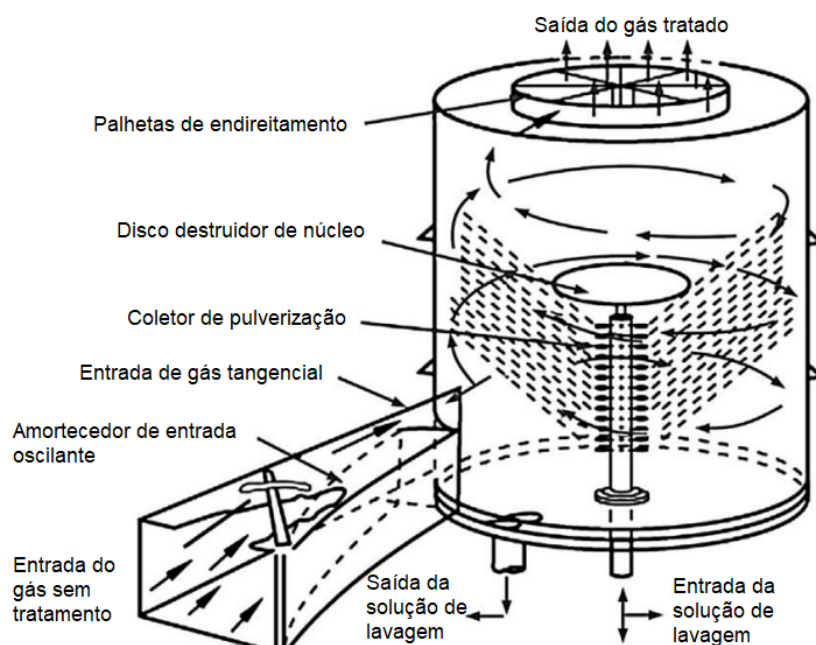


Fonte: Adaptado de Álvares Jr., Lacava e Fernandes (2002).

### 3.7.2. Lavador centrífugo

O coletor centrífugo úmido utiliza a força centrífuga e o princípio de impacto úmido na coleta de cargas leves a pesadas de poeira granular de todos os tamanhos. Partículas de poeira seca colidem contra as superfícies periféricas molhadas, reduzindo assim a reentrada da partícula no fluxo de gás (ALI, 2017). À medida em que o gás de entrada é girado pelos cones de entrada, a água e os sólidos coletados são separados do fluxo de gás, conforme observado na Figura 6.

**Figura 6** – Lavador centrífugo.

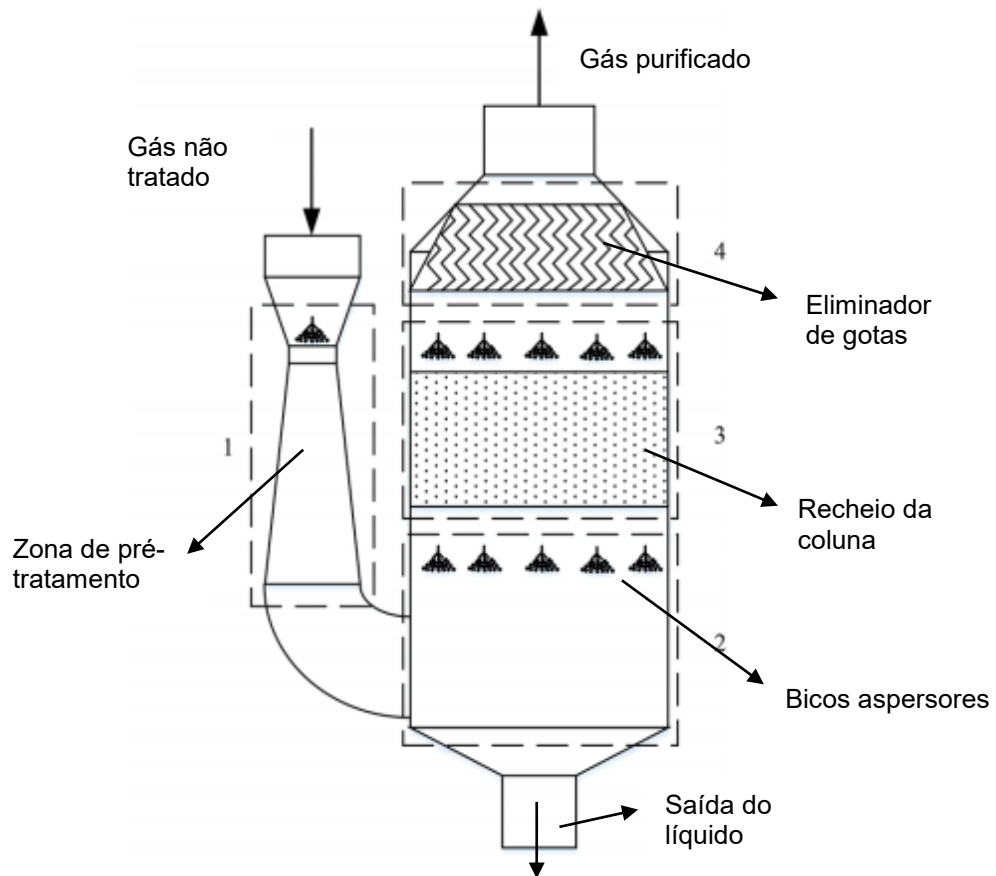


Fonte: Adaptado de Krishna e Manickam (2017).

### 3.7.3. Lavador convencional (leito fixo)

O lavador de gases convencional, ou de leito fixo/empacotado, é o mais utilizado atualmente nas indústrias e embarcações, sendo um equipamento de baixo custo de implementação e operacional. A estrutura interna pode ser observada na Figura 7.

**Figura 7** – Lavador de gases convencional (leito fixo/ torre de recheio).



Fonte: Adaptado Zhou, Zhou e Zhu (2017).

Os bicos aspersores possuem como função a aspersão do líquido de lavagem de forma homogênea em todo o sistema e em forma de névoa. O objetivo do preenchimento com recheio os quais podem ser anéis de Rasching, Pall, espirais, selas de Berl, entre outros, é aumentar o tempo de contato do gás com o líquido de lavagem agindo como uma barreira para o gás e obrigando o gás a ser mais bem distribuído no interior da torre (ÁLVARES JR., LACAVA e FERNANDES, 2002). O eliminador de gotas evita que qualquer gotícula da névoa do líquido de lavagem seja sugada pelo exaustor e lançada na atmosfera, evitando perda do produto no processo (ZHOU, ZHOU e ZHU, 2017).

A partir disso, visando a remoção específica dos óxidos de nitrogênio, os lavadores de gases por depuração úmida são amplamente utilizados. Alguns estudos foram compilados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Sistema de abatimento de gases poluentes.

Processo	Objetivo	Condições experimentais	Principais resultados	Referências
Abatimento de NO por lavagem úmida.	Remover NO por lavagem úmida com solução de ureia com aditivo NaClO <sub>2</sub> .	Coluna empacotada em contracorrente com operação contínua (laboratório), com variação de pH entre 7 e 12 e temperatura entre 20-80°C.	A ureia praticamente não interferiu na eficiência de remoção de NO e contribuiu fortemente para a remoção de NO <sub>2</sub> . A eficiência de remoção de NO aumenta com o aumento da concentração e temperatura de NaClO <sub>2</sub> , sendo a concentração ótima 0,005 mol/L. A eficiência da remoção de NO diminui com o aumento do pH da solução de NaClO <sub>2</sub> /(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO.	Wei et al. (2009)
Abatimento de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> por lavagem úmida.	Remover SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> por lavagem úmida com solução de ureia com diferentes aditivos (NaClO <sub>2</sub> / KMnO <sub>4</sub> /NaClO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).	Coluna empacotada em contracorrente com operação contínua (laboratório), com variação de pH entre 3 e 11 e temperatura entre 25-80°C.	A eficiência de remoção de SO <sub>2</sub> foi ~100%, enquanto a desnitração foi >40%. pH ótimo 5-9. O NaClO <sub>2</sub> foi o melhor aditivo, aumentou a eficiência do processo.	Fang et al. (2011)
Abatimento de SO <sub>2</sub> e NO por lavador úmido combinado com precipitador eletrostático de plasma.	Remover SO <sub>2</sub> e NO por lavagem úmida combinado com precipitador eletrostático de plasma, com solução de ureia com aditivo de NaClO <sub>2</sub> .	O plasma foi utilizado para precipitar as partículas de aerossol e o aditivo para oxidar NO e SO <sub>2</sub> na solução de ureia, com variação de pH entre 2 e 10, potência do plasma entre 3,8-68,8 W (laboratório).	As eficiências de remoção de NO e SO <sub>2</sub> do foram de 94,4% e 100%, respectivamente, para concentrações de gás de 500 mg/m <sup>3</sup> e vazão total de gás de 60 Nm <sup>3</sup> /h. A eficiência de remoção dos poluentes aumentou com a diminuição do pH, devido à presença de cloro em condições ácidas. O aumento do aditivo também aumentou a eficiência.	Park, Choi e Park (2015)

(Continua)

**Tabela 1** – Sistema de abatimento de gases poluentes (continuação).

Processo	Objetivo	Condições experimentais	Principais resultados	Referências
Abatimento de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> por lavagem úmida baseada na tecnologia de eletrólise da água do mar.	Remoção de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> por lavagem úmida baseada na tecnologia de eletrólise da água do mar de gases produzidos simulando a emissão em navios.	Reator de coluna de bolhas em operação semi-batelada por lavagem úmida com água do mar eletrolisada (laboratório), faixa de pH testada entre 3 até 10, temperatura variada entre 20-50 °C.	Os autores obtiveram uma remoção alta de NO e NO <sub>x</sub> quando o pH inicial estava na faixa de 4 a 6. Para a remoção simultânea de NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> de emissões de navios simuladas (NO <sub>x</sub> 1000 ppm, O <sub>2</sub> 15% CO <sub>2</sub> 5%, SO <sub>2</sub> 0-751 ppm), as eficiências de remoção de NO <sub>x</sub> em experimentos de estágio único e duplo estágio foram superiores a 60 e 90%, respectivamente, com pH 7 e temperatura de reação 20 °C.	Yang et al. (2018)
Abatimento de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> por lavagem úmida com peróxido de ureia	Remoção eficiente de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> dos gases de escape marítimos por via úmida método de depuração usando solução de peróxido de ureia	Lavador de gases por lavagem úmida (laboratório), faixa de temperatura variada entre 23-80 °C.	Os autores concluíram que o peróxido de ureia é mais eficiente que a solução mista de ureia e peróxido de hidrogênio na remoção de NO e possui melhor estabilidade. A eficiência de remoção de NO aumenta com o aumento da temperatura, sendo ideal entre 70 a 80 °C. A inibição do nitrato está relacionada principalmente com a concentração de ureia e grau de oxidação.	Zhou e Wang (2020)

A partir da Tabela 1, fica evidente que o processo de abatimento de óxidos de nitrogênio e enxofre possui grande relevância em pesquisas no mundo todo. Pesquisas inovadoras, incluindo técnicas combinadas, como a realizada por Park, Choi e Park (2015), indicam melhorias práticas que podem ser realizadas nos lavadores de gases convencionais, principalmente melhorando sua eficiência perante o processo. Por outro lado, os autores investigados (em todo o levantamento bibliográfico até o momento), realizaram apenas testes em laboratórios e muitas vezes, mesmo indicando um ganho significativo em eficiência, dados de equipamentos em operação em larga escala são mantidos em sigilo.

A determinação de uma tecnologia de abatimento de poluentes com aplicação em escala industrial é determinada pela relação de custo e eficiência de remoção dos poluentes. As técnicas com lavagem de gases utilizando aditivos como oxidantes, conforme a pesquisa de Fang et al. (2011), reproduz em menor escala uma técnica consolidada e que viabiliza a remoção de óxidos de nitrogênio dentro de limites impostos pela legislação, minimizando o impacto negativo ao meio ambiente e à saúde humana.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram:

- a) Ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), fornecida pela empresa Mozaiq, produto próprio para aplicação em larga escala;
- b) Clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ), fornecido pela empresa Sabará, produto para aplicação industrial em solução 28 % m/m.

### 4.2. Formulação da solução de lavagem

As concentrações de ureia e do agente ativo foram determinadas de acordo com os melhores resultados obtidos por Fang et al. (2011), adaptado para a demanda da indústria metalúrgica parceira deste projeto. A formulação e modo de preparo do produto será mantida em sigilo. O produto obtido, denominado de  $\text{NO}_x$  50, foi armazenado em três contêineres IBC (*Intermediate Bulk Container*), contendo um volume útil de 1.000 litros/unidade. A densidade da solução de lavagem foi determinada por um densímetro de vidro no local. Toda a água utilizada nos experimentos foi obtida pela empresa local, com água tratada para reuso e água corrente.

### 4.3. Amostragem *in situ*

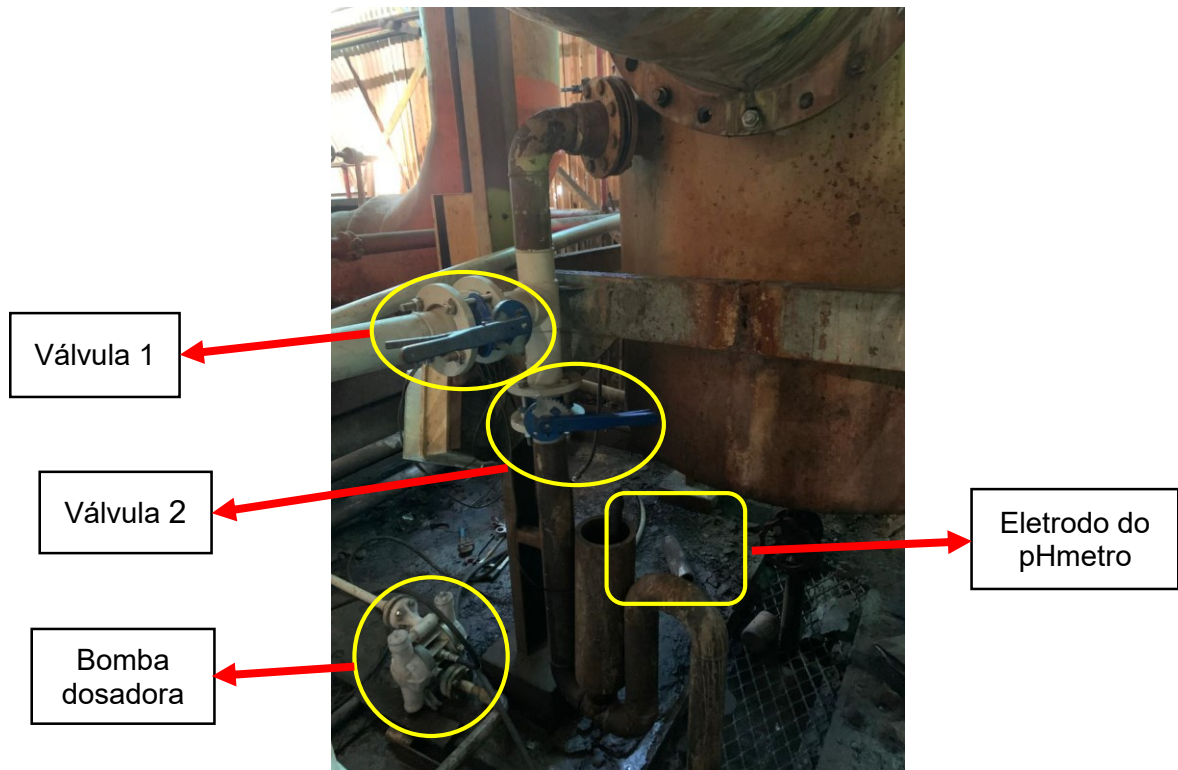
#### 4.3.1. Coleta da solução de lavagem

As coletas de solução de lavagem foram realizadas com a utilização de equipamentos de segurança individual, obrigatórios para acessar o setor de lavagem de gases, tais como: jaleco antiácido, óculos de proteção, luvas, capacete, protetor auricular, perneiras, botas com biqueira



de aço e respirador adequado com filtros para odores e vapores ácidos. O ponto de coleta está representado na Figura 8.

**Figura 8** – Ponto de coleta das amostras de solução de lavagem.



Fonte: Autoria própria (2022)

As amostragens foram realizadas da seguinte forma:

- Fechamento da válvula 1 e abertura da válvula de coleta da torre de lavagem 1 (válvula 2), dessa forma, redirecionando o fluxo do líquido de lavagem do processo para o ponto de coleta;
- Esperou-se 30 segundos para a eliminação de possíveis impurezas decantadas e também para a homogeneização do conteúdo líquido;
- Logo em seguida, a coleta foi realizada em um frasco amostrador de polipropileno;

- Registrou-se o pH *in situ* (no próprio local de coleta) o qual é permanentemente expresso em uma tela localizada ao lado das torres de lavagens 1 e 3;
- Posteriormente, a amostra coletada foi transferida para um béquer de vidro de 500 mL.

#### 4.3.2. Coleta dos gases de exaustão

Para o controle de eficiência de abatimento de óxidos de nitrogênio do processo, foi realizado um rigoroso plano de coletas do gás. Foram realizadas quatro coletas por dia, durante o período de quatro dias, totalizando 16 amostras. Duas coletas foram feitas durante o período da manhã, e duas coletas foram realizadas durante o período da tarde. Os pontos de amostragem de cada par de coleta de amostras foram realizados:

- No tanque de trabalho;
- Na chaminé de exaustão.

As localizações dos pontos de coletas foram determinadas objetivando analisar as concentrações de óxidos de nitrogênio no gás não tratado (tanque de trabalho) e após o gás ter passado pelo sistema de lavagem de gases (chaminé de exaustão).

#### 4.4. Caracterização das amostras

##### 4.4.1. Caracterização da solução de lavagem

Para as análises das soluções de lavagem do processo, as amostras foram analisadas por uma empresa contratada. No laboratório terceirizado, as amostras foram analisadas duas vezes pela manhã e duas vezes a tarde ao longo de quatro dias seguidos. A análise por inspeção visual também foi realizada para avaliar a cor, além disso, foram avaliadas a densidade e

condutividade das amostras. Esse procedimento foi acompanhado por um colaborador da empresa.

O monitoramento do pH da solução de lavagem foi realizado ao longo do processo por um medidor de pH instalado na base da torre de lavagem 1 (Figura 8). O medidor de pH foi ligado a um ponto de coleta do líquido de lavagem e teve extrema importância para monitorar a estabilidade em relação ao pH da solução de lavagem para os dados obtidos na indústria metalúrgica.

#### 4.4.2. Caracterização dos gases de exaustão

A análise dos óxidos de nitrogênio do processo foi realizada por uma empresa contratada, especialista em análises de emissões atmosféricas, sendo o instrumento de amostragem utilizado foi um frasco a vácuo específico para coleta de gases como ilustrado na Figura 9.

**Figura 9** – Frasco lavador de gás para coleta de amostras gasosas.



Fonte: NETLAB (2022).

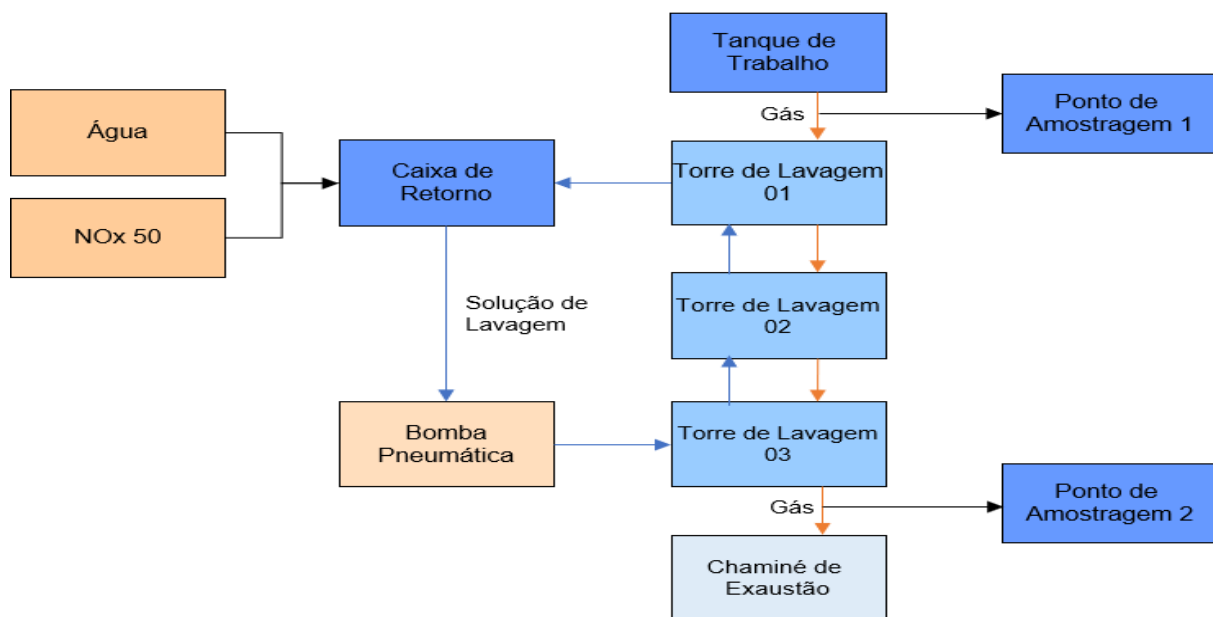
O método utilizado para análise de concentração dos óxidos de nitrogênio está de acordo com a norma da CETESB L9. 229:1992. A metodologia consiste na coleta do gás em um frasco contendo uma solução de absorção de ácido sulfúrico diluído e peróxido de hidrogênio, sendo que os óxidos de nitrogênio são determinados por colorimetria usando o método do ácido fenoldissulfônico (CETESB, 2021).

#### 4.5. Sistema Industrial

A fonte de emissão desse estudo visa a redução e controle de  $\text{NO}_x$  em banhos de decapagem com ácido nítrico na indústria metalúrgica, que diferem da redução e controle em fontes de combustão, sendo então revisados os equipamentos de purificação e controle desse poluente por rota úmida.

O líquido de lavagem foi armazenado em três contêineres IBC com capacidade de 1.000 litros por unidade. Uma bomba pneumática foi programada para ser ativada sempre que necessário bombear o produto da caixa de retorno para o sistema de lavagem dos gases, conforme a Figura 10, na qual verifica-se por meio de diagrama de blocos o sistema industrial de lavagem de gases e a esquematização da posição dos pontos de amostragem.

**Figura 10** – Diagrama de blocos do sistema industrial de lavagem de gases.



Fonte: Autoria própria (2022).

O sistema utilizado apresentou volume interno total de 7.070 litros, dessa forma, no início do processo foram inseridos 1.570 litros de solução de lavagem e, posteriormente, foi adicionado água, conforme a Figura 10, para atingir o volume total igual a 7.070 litros.

#### 4.5.1. Torres de lavagem

O equipamento utilizado para realização dos testes foi o lavador de gases, instalado no setor de laminação de bobinas de aço inoxidável da indústria metalúrgica. As três torres de lavagem da usina metalúrgica nas quais foram realizados os testes possuem 6 m de altura e 1,5 m de diâmetro, cada qual como observado na Figura 11.

**Figura 11** – Torre de lavagem de gases da empresa.

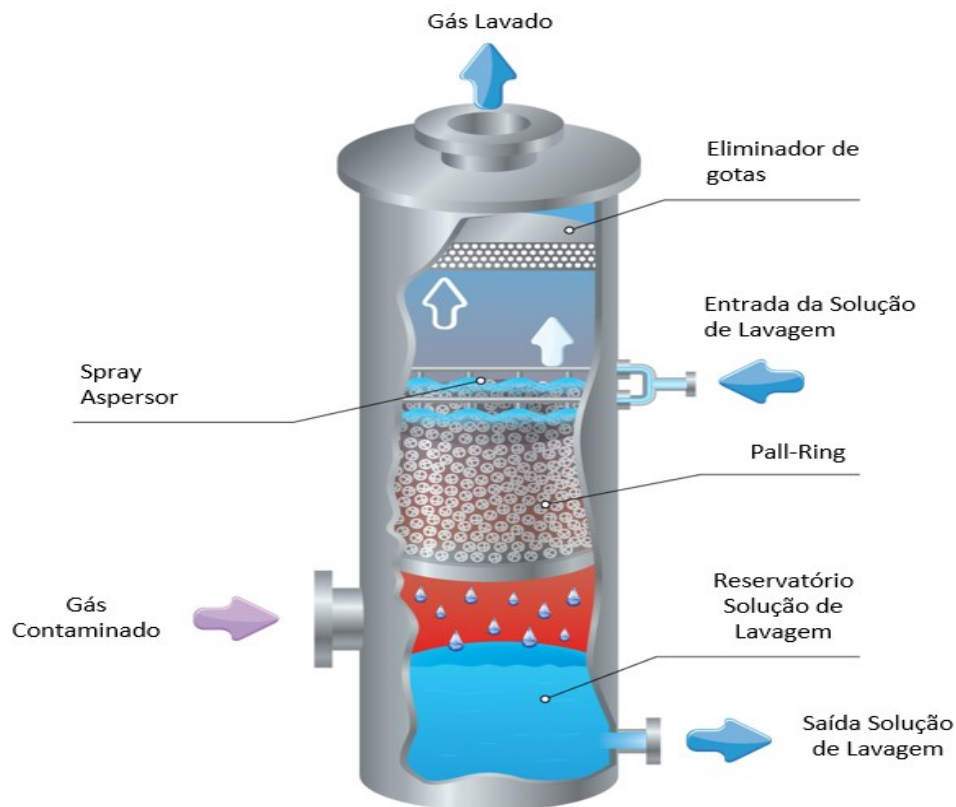


Fonte: Autoria própria (2022).

Nas torres ocorre a lavagem dos gases, por meio do contato da solução de lavagem proposta ( $\text{NO}_x$  50) com o gás contendo dos óxidos de nitrogênio produzidos ao longo do processo. O seu interior é formado por um reservatório de água no fundo da torre, seguido com o preenchimento por anéis do tipo *pall-ring* de polipropileno logo acima os bicos aspersores e por último uma camada de barreira eliminadora de gotas para reduzir perdas de processo (Figura 12).

O sistema lavador de gases estudado possui três torres de lavagem em série, sendo que cada torre possui uma estrutura interna de acordo com a Figura 12.

**Figura 12** – Estrutura interna da torre de lavagem de gases.



Fonte: Adaptado de SNP (2022).

Ao fim da sequência das três torres, uma caixa de retorno (Figura 10) foi adaptada pelo uso de um contêiner IBC de 1.000 litros para fechar o circuito do sistema.

Com o auxílio de uma bomba pneumática, a solução de lavagem foi bombeada da caixa de retorno diretamente para a torre de lavagem 3 (TL3), a qual, após completo transbordo, possibilitou que o excedente escoasse para a torre de lavagem 2 (TL2). O excedente da torre de lavagem 2 foi direcionado à torre de lavagem 1 (TL1) que, por sua vez, teve seu excedente direcionado à caixa de retorno, fechando o ciclo da malha de torres do processo.

Cada uma dessas três torres de lavagem foi dotada de uma bomba centrífuga para circular a solução de lavagem do inferior da torre para a parte superior, possibilitando a criação do efeito “chuva” no seu interior em contrafluxo ao gás, promovendo a absorção dos contaminantes e abatendo quimicamente os óxidos de nitrogênio.

#### 4.5.2. Caixa de Lavagem e Resfriamento Horizontal *in situ*

Esse sistema possui uma caixa de lavagem horizontal que pode ser observada na Figura 13. Sua finalidade é melhorar a eficiência do processo.

**Figura 13** - Caixa de lavagem e resfriamento horizontal.



Fonte: Autoria própria (2022).

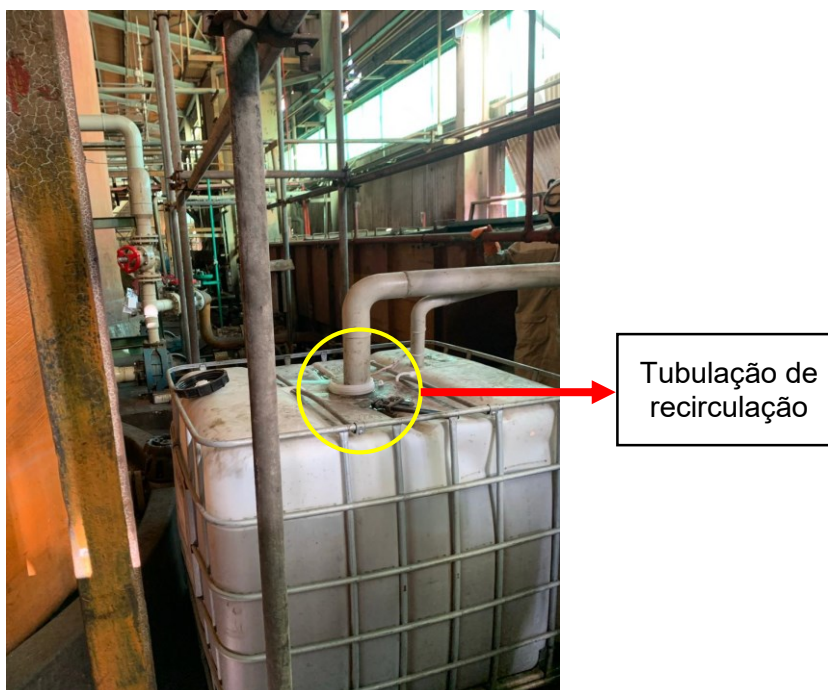
A caixa de lavagem e resfriamento horizontal possui 8 m de comprimento por 1,5 m de Largura e 1,8 m de altura. Sua principal função é conduzir o gás no seu interior enquanto realiza uma aspersão com líquido de lavagem para choque inicial de lavagem e redução da temperatura do gás o qual chega do tanque de trabalho que contém o ácido nítrico, local onde é gerado os gases  $\text{NO}_x$ .

#### 4.5.3. Caixa de Retorno *in situ*

Para que houvesse o fechamento do sistema, foi instalado uma caixa de retorno a qual recebia o fluxo de transbordo da torre 1 e através de uma bomba interligada bombeava novamente o fluido para a torre 3. A caixa de retorno pode ser observada através da Figura 14.



**Figura 14** – Caixa de retorno.



Fonte: Autoria própria (2022).

A caixa de retorno utilizada nos testes possui dimensão de 1 m de altura, por 1 m de largura e 1 m de comprimento, totalizando um volume de 1.000 litros de armazenamento. Interligada à parte superior, observa-se uma tubulação de 1 polegada a qual foi ligada a uma bomba pneumática de 1 CV, responsável pelo bombeamento do líquido de lavagem para a torre 3 e pela manutenção do fechamento do sistema.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na empresa metalúrgica onde foram realizados os testes, utilizava-se o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para realizar a decapagem química. Com o passar do tempo, quantidades significativas desse ácido eram evaporadas, transformadas em óxidos de nitrogênio e destinadas, através da exaustão desses gases nocivos, para o sistema de tratamento por lavagem de gases para realizar o abatimento desses compostos poluentes e que precisam estar dentro dos limites impostos pela legislação. Para realizar esse abatimento, foi produzida a solução de lavagem denominada de  $\text{NO}_x$  50 e os resultados dos testes antes e depois da aplicação industrial foram realizados de acordo com as subseções apresentadas a seguir.

### 5.1. Obtenção da solução de lavagem

Durante o processo de dissolução da ureia em água foi observada a queda da temperatura da mistura, típico de processos endotérmicos, ou seja, aqueles em que a variação de entalpia do produto for maior que a do reagente ( $\Delta H_{\text{prod}} > \Delta H_{\text{reag}}$ ). Kustov e Smirnova (2010) determinaram que a entalpia padrão de dissolução da ureia em água atingiu  $15,33 \pm 0,03$  kJ/mol a 298,15 K. Apesar de sua elevada solubilidade em água, aproximadamente 108 g/100mL a 20 °C (SHNIDMAN, 2002), o preparo da solução pode ser facilitado pela utilização de água aquecida, o que pode ser viabilizado se as operações de troca de calor da planta industrial forem aproveitadas, por exemplo, utilizando de sistemas aquecidos como fonte de troca de calor para aquecer a água para preparo da solução.

Inicialmente, a solução de lavagem foi preparada para alcançar uma concentração de 27,5% (m/v) de ureia. Os cálculos de produção da solução de lavagem foram feitos para garantir a concentração de 10% (m/v) de ureia, 1% (m/v) de clorito de sódio e 89% (v/v) de água após a diluição da corrente alimentada no interior do sistema. A partir da avaliação do sistema interno

do lavador de gases, que possui 5.500 litros, calculou-se o volume de 1.570 litros de solução de lavagem e 3.930 litros de água para atingir as concentrações desejadas no interior do equipamento.

## 5.2. Caracterização das amostras

### 5.2.1. Análises da solução de lavagem

A solução de lavagem apresentou as seguintes características físico-químicas: cor suavemente amarela, ausência de odor, densidade de  $1,1 \text{ g/cm}^3$  e viscosidades relativamente baixa.

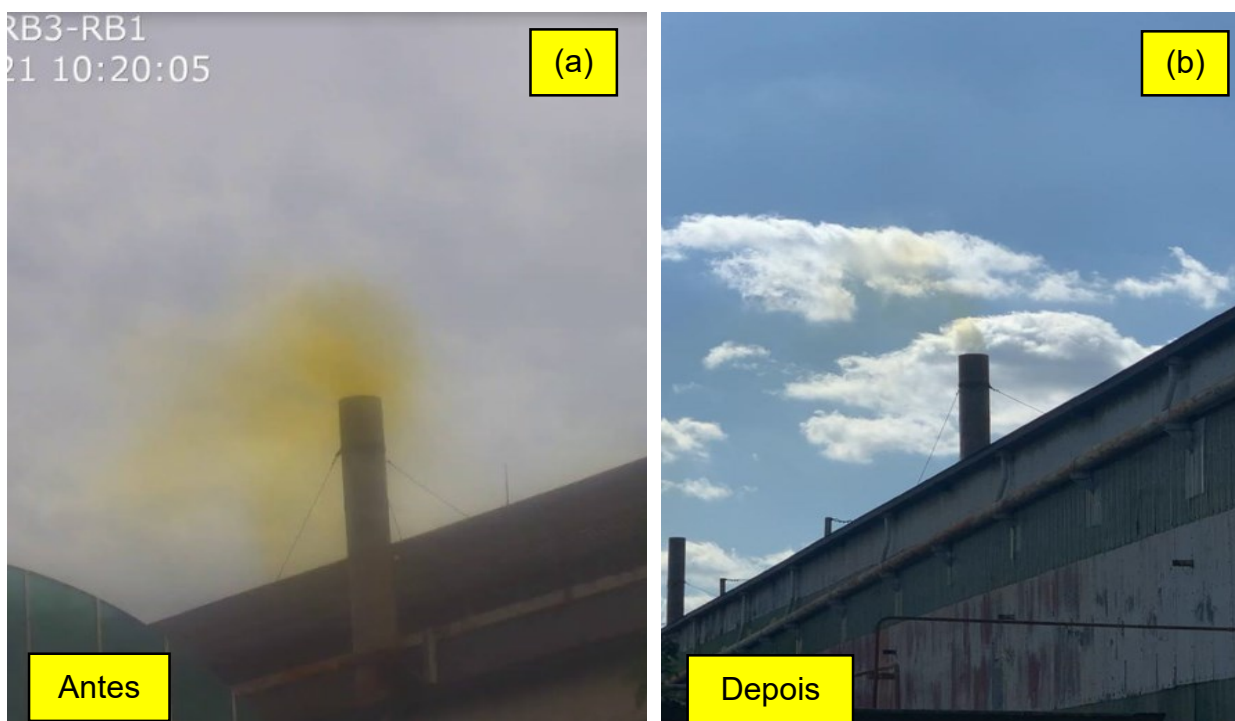
### 5.2.2. Análise visual dos gases de exaustão

A empresa metalúrgica onde foram realizados os testes utiliza o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) no processo de decapagem química. Com o tempo, quantidades significativas desse ácido evaporam, transformando-se em óxidos de nitrogênio. Esses óxidos são destinados através de um sistema de exaustão para o sistema de tratamento por lavagem de gases, para realizar o abatimento desses compostos poluentes até concentrações dentro dos limites impostos pela legislação.

Durante os 4 dias de análises na fábrica, foi realizada a observação da cor da emissão dos gases na chaminé (Figura 15). Esse controle é importante devido à poluição visual que a indústria gera nos seus processos, emitindo gases densos e com cor marrom castanho, característica de dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ). Inclusive, a empresa parceira deste projeto foi alvo de diversas denúncias por descumprimento de padrões ambientais, tendo que interromper seu processo de produção para criar ações de controle, tais como substituir o ácido nítrico saturado no tanque de trabalho, conforme relatado em pesquisa de campo.

O reflexo das interrupções no funcionamento das empresas de grande porte é drástico. No caso da empresa parceira, esse procedimento resultou em duas horas de interrupção da produção, o equivalente a um custo de R\$100.000,00/hora. Dessa forma, fica evidente a necessidade de tomada de decisões de prevenção, para que se evitem perdas da produção e, ainda, minimizem os danos ao meio ambiente e à saúde humana.

**Figura 15** – Registro da (a) imagem da emissão do gás sem tratamento e (b) imagem da emissão do gás tratado.



Fonte: Autoria própria (2022).

Nesse contexto, a cor do gás na chaminé de exaustão foi observada quatro vezes ao dia e a informação anotada juntamente com o nome da assistente de produção para verificar se a cor estava “conforme” ou “não conforme”, de acordo com uma regulamentação interna da empresa. A Figura 15 apresenta a imagem da chaminé com emissão de gases considerados (faltou a cor?) “antes” do tratamento, na Figura 15a e “após” o tratamento considerada “sem cor”

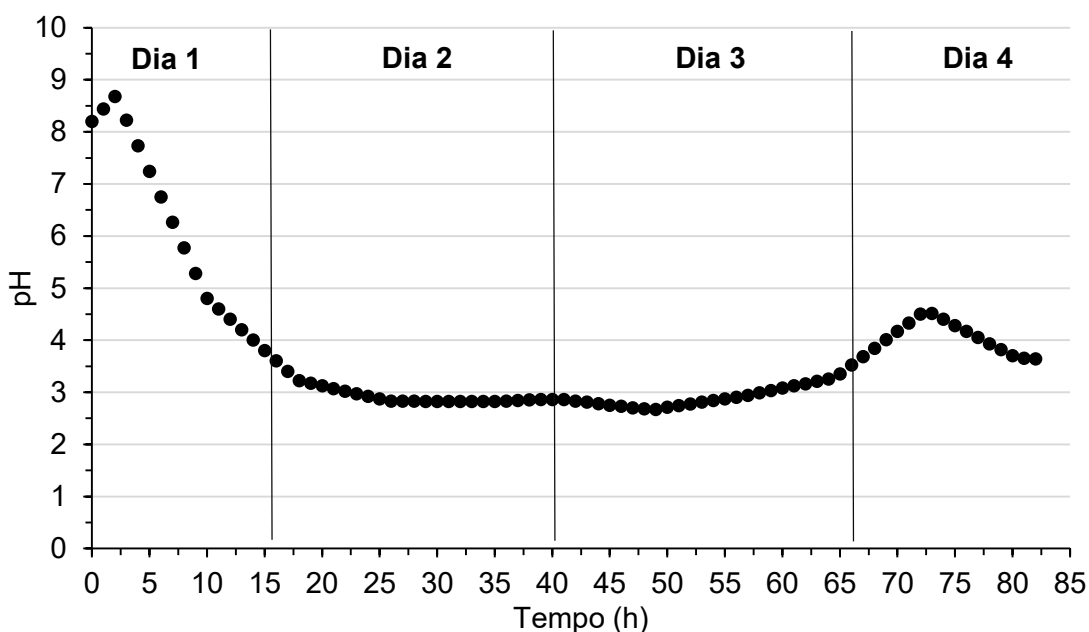
(Figura 15b). Como é sabido, um dos principais componentes das emissões  $\text{NO}_x$  é o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), gás de cor marrom que estabelece um equilíbrio com o tetróxido de dinitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), que por sua vez é incolor (Equação 2). Como a temperatura das emissões na chaminé é elevada devido ao seu método de geração, a ausência de cor marrom é um forte indicativo da baixa concentração da espécie  $\text{NO}_2$ , o que confirma a eficiência do abatimento proporcionado pela solução de lavagem  $\text{NO}_x$  50.

### 5.3. Avaliação da capacidade de absorção de $\text{NO}_x$

#### 5.3.1. Efeito do pH

Para o monitoramento da capacidade de absorção de gases  $\text{NO}_x$  pela solução de lavagem, foi realizado o acompanhamento do pH, condutividade e concentrações dos óxidos de nitrogênio na saída do tanque de trabalho (sem tratamento) e na chaminé (após tratamento). Os resultados obtidos através das análises de pH podem ser observados na Figura 16.

**Figura 16** – Curva de pH do  $\text{NO}_x$  50 ao longo do tempo.



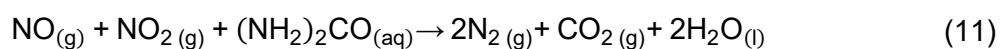
Fonte: Autoria própria (2022).

A partir da Figura 16, tem-se a curva de monitoramento do pH da solução de lavagem ao longo do tempo, no eixo x observa-se tempo durante os dias de processo e o eixo y identifica o valor do pH. É possível notar que a curva apresenta característica gradual descendente, ou seja, o pH inicial é básico (acima de 7,0), característico da solução aquosa de ureia, e vai diminuindo com o passar do tempo devido à acidificação proveniente da absorção dos gases com características ácidas (pH inferior a 7,0).

Dessa forma, o pH se apresenta como uma importante característica para o controle da eficiência da solução de lavagem (tratamento?). Conforme o monitoramento e pesquisa realizada por Fang et al. (2011), a eficiência é maior em pH próximo da neutralidade (entre pH 5-9). Ainda segundo os autores, em condições ácidas, com pH entre 3 e 5, o meio se torna não propício à absorção de  $\text{NO}_x$ , mas em condições ácidas fracas, pH superior a 5, pode ocorrer a hidrólise da ureia (Equação 10), aumentando a eficiência de absorção dos gases. Já em condições mais básicas, a eficiência não é prejudicada, mas o ganho é muito baixo, não justificando o custo na alteração do pH.



A natureza ácida dos produtos que causam a diminuição do pH se deve à reação do produto da hidrólise da ureia com os óxidos de nitrogênio para formar, por exemplo, os ácidos nítrico e nitroso durante o processo e, como produto final, o dióxido de carbono, conforme segue a reação química representada pela Equação 11:



A solução de lavagem possibilita o consumo das moléculas ácidas dos gases de nitrogênio, conseqüentemente, leva ao aumento do pH devido à natureza básica da solução de ureia, conforme verificou-se no dia 4, no momento em que foi realizado a reposição da solução de lavagem após a saturação da solução adicionada no início do processo, para manter elevada a eficiência de remoção dos gases.

O monitoramento é uma ferramenta valiosa para analisar desvios e causas da perda de eficiência e buscar o controle que a legislação exige. Por outro lado, manter o pH em níveis próximos à neutralidade exigiria uma série de adaptações na instalação química e dosadores com ácidos e bases, encarecendo o processo, não sendo viável a curto prazo. No entanto, o custo-benefício da alteração desse sistema industrial pode ser avaliado a longo prazo e, se mostrando suficiente atraente, justificar o investimento e custo operacional.

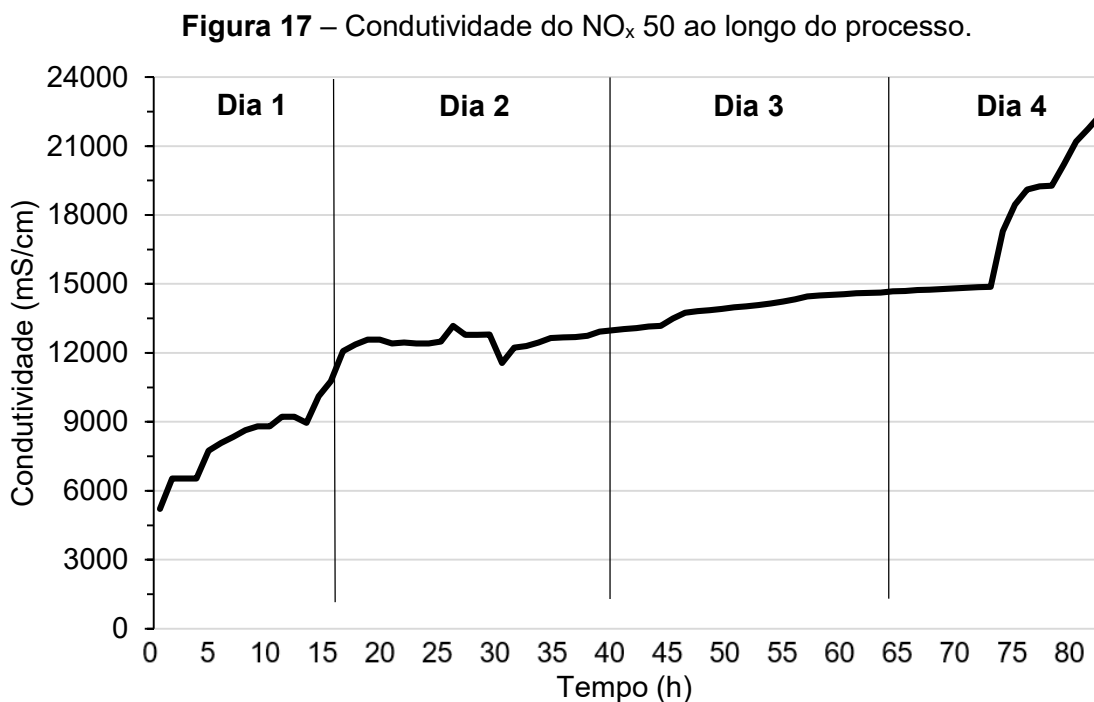
### 5.3.2. Efeito da adição de $\text{NaClO}_2$

O aditivo clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) atua como oxidante forte para promover o aumento da eficiência do abatimento dos óxidos de nitrogênio, embora seu custo seja relativamente alto, a quantidade usada é baixa, sendo aplicado cerca de 3,5% em massa do volume total de solução de lavagem preparada. Na solução de lavagem, o aditivo atua na oxidação de NO, pouco solúvel em água, para  $\text{NO}_2$ , altamente solúvel, fazendo com que a eficiência de absorção aumente, uma vez que o processo é baseado na absorção por solubilização (referência).

Esse item está muito curto e não tem nenhum resultado!

### 5.3.3. Análise da condutividade

Os resultados das medições de condutividade podem ser observados na Figura 17.



Fonte: Autoria própria (2022)

Observando a Figura 17, pode-se verificar que a condutividade apresenta comportamento inverso ao da curva de pH, ou seja, enquanto os dados de pH da Figura 16 se mostram



decrecentes, os dados de condutividade apresentam uma tendência crescente. Isso ocorre, pois, a condutividade é o principal indicativo de que a solução de lavagem está reagindo com os óxidos de nitrogênio, e essa reação ocorre até que haja a saturação da solução de lavagem e, conseqüentemente, estabilização da condutividade da solução.

Observa-se na Figura 17 houve uma estabilização na condutividade do segundo para o terceiro dia analisado. No entanto, no quarto dia de teste foi feita a troca da solução de lavagem a partir da hora 74. A condutividade voltou a aumentar após a troca da solução, demonstrando que a solução de lavagem foi utilizada até a saturação durante 4 dias de testes em escala industrial. É válido ressaltar que a empresa não realiza a medição da vazão de gases de saída da chaminé e nem da temperatura, mas devido à produção contínua, é razoável avaliar que as condições operacionais foram semelhantes durante o período de 4 dias, todavia, foi relatado que essa troca é frequentemente variada, sendo dependente dos dados de condutividade do processo, principal indicador para a troca da solução de lavagem.

O aumento de condutividade é referente à quantidade de íons nitrato e nitrito formados na reação do  $\text{NO}_x$  50 com os óxidos de nitrogênio. A troca da solução é necessária após a saturação da solução de lavagem para garantir uma eficiência elevada na remoção dos gases poluentes, para preservar o meio ambiente e saúde humana, além de cumprir a legislação vigente.

#### 5.3.4. Análise da concentração dos óxidos

As análises de concentração de óxidos de nitrogênio foram realizadas durante os quatro dias de execução do experimento, dessa forma foi possível calcular a eficiência de lavagem do sistema. Observa-se os resultados descritos na Tabela 2.

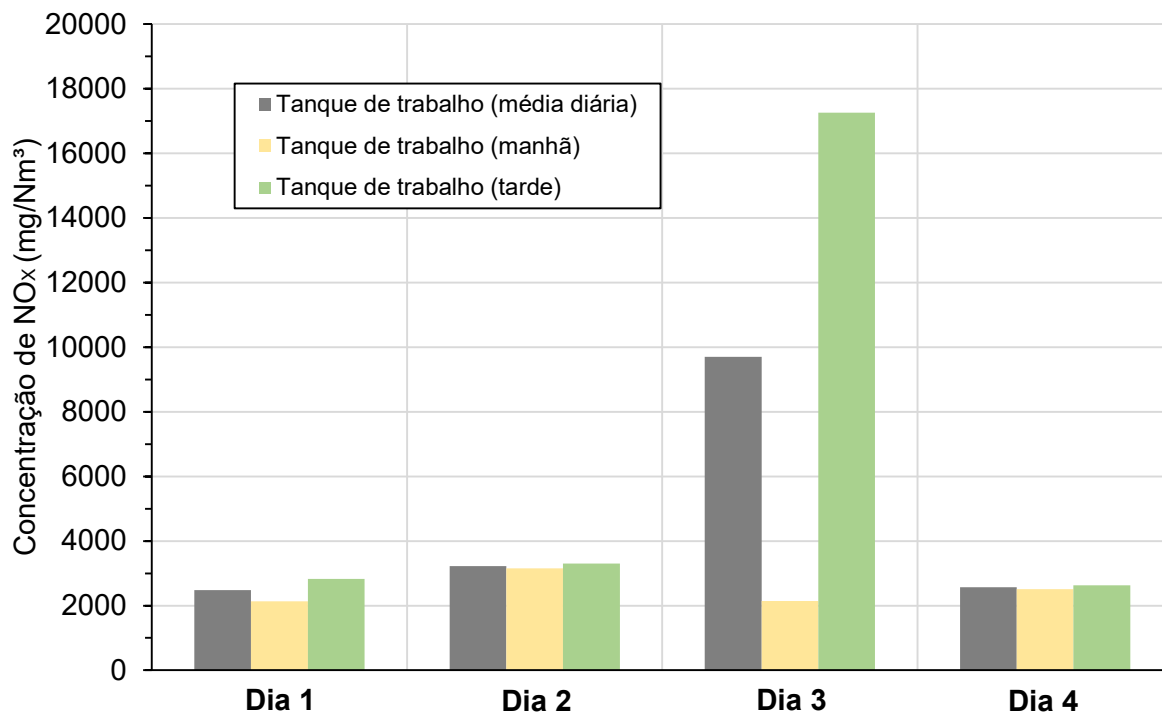
**Tabela 2** – Concentrações e abatimento da emissão de gases  $\text{NO}_x$ .

Dia	Período	Tanque de trabalho	Chaminé de exaustão	Abatimento
		(mg/Nm <sup>3</sup> )	(mg/Nm <sup>3</sup> )	de NO <sub>x</sub> (%)
1	Manhã	2136	126	94
	Tarde	2825	233	92
2	Manhã	3154	563	82
	Tarde	3303	669	80
3	Manhã	2140	342	84
	Tarde	17259	627	96
4	Manhã	2515	1210	52
	Tarde	2632	680	74

Fonte: Autoria própria (2022).

A partir da Tabela 2, obteve-se os gráficos da Figura 18, analisado na saída do Tanque de trabalho (sem tratamento).

**Figura 18** – Emissão de óxidos de nitrogênio no tanque de trabalho (sem tratamento).

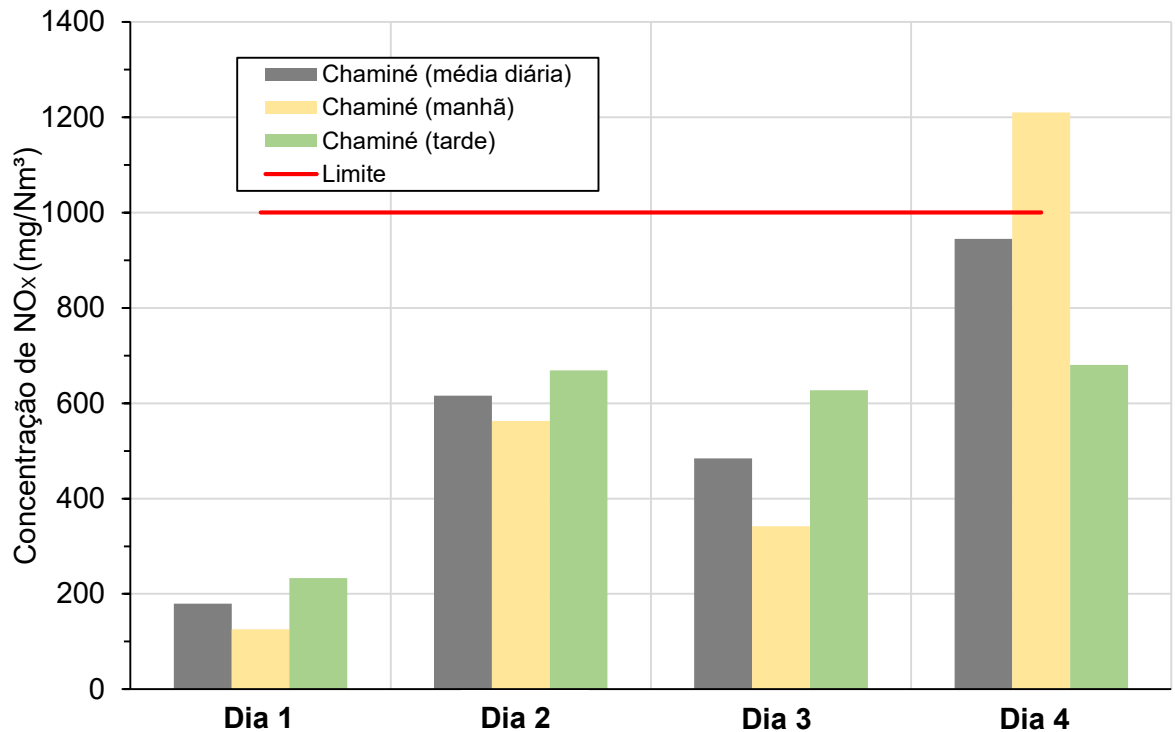


Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos resultados obtidos nas análises laboratoriais da Figura 18, observa-se que em todos os dias houve uma emissão média similar, com exceção apenas no dia 3 (principalmente no período da tarde). A maior concentração de NO<sub>x</sub> para o tanque de trabalho é um indicativo da frequente variação das propriedades químicas dos gases que são destinados para o sistema de lavagem, relatado pelos funcionários da fábrica, gerando impactos diretos no tratamento e diminuindo a vida útil da solução de lavagem.

A partir da Tabela 2, também se obteve os gráficos da Figura 19, com os dados das análises dos gases na chaminé, após o tratamento com a solução de lavagem.

**Figura 19** – Emissão de óxidos de nitrogênio na chaminé (após tratamento).

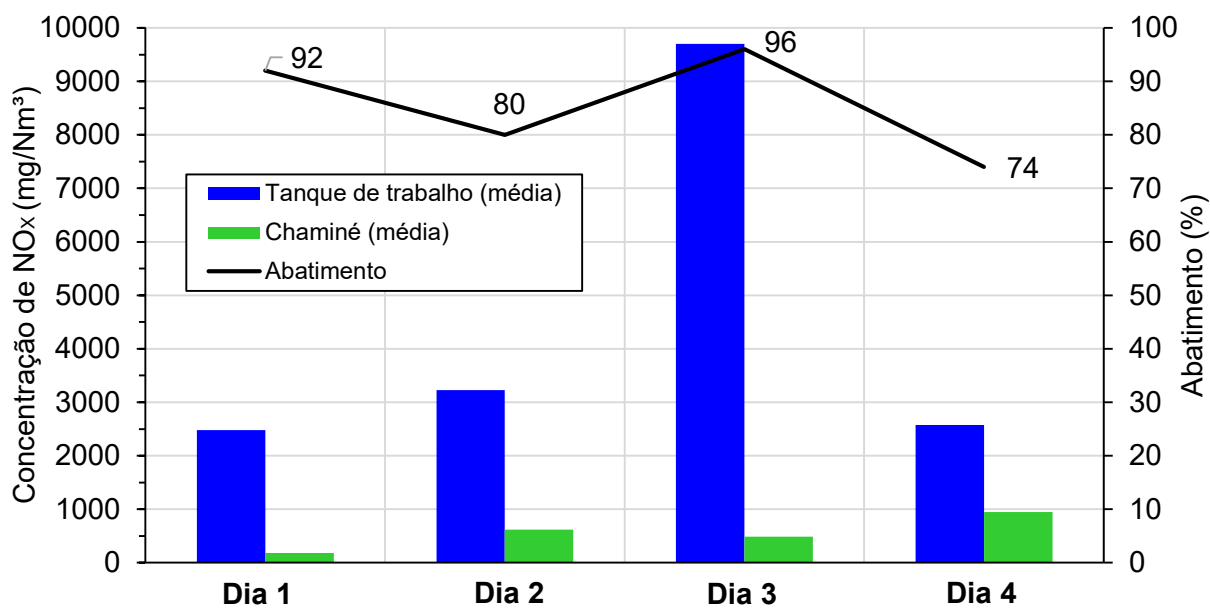


Fonte: Autoria própria (2022)

Observando o gráfico da Figura 19, evidencia-se que todos os resultados de emissões ficaram dentro do limite de emissão interno da empresa (abaixo de  $1000 \text{ mg/Nm}^3$ ). A exceção foi no quarto dia de experimentos no período da manhã. No entanto, a média diária ainda se enquadra dentro do limite determinado. Em geral, os resultados das concentrações dos óxidos de nitrogênio indicaram uma redução significativa do tanque de trabalho para a chaminé, assim como esperado, visto que o objetivo da solução de lavagem é o abatimento desses poluentes, demonstrando que a solução proposta foi eficiente.

A partir da média dos dados dos períodos da manhã e tarde, obteve-se a Figura 20.

**Figura 20** – Gráfico de lançamento de óxidos de nitrogênio.



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos resultados obtidos na Figura 20, observa-se que em todos os dias houve uma redução significativa na emissão dos gases NO<sub>x</sub> nos dois períodos avaliados, mesmo com a discrepância das concentrações. No entanto, a maior remoção dos óxidos de nitrogênio ocorreu no terceiro dia (principalmente no período da tarde – Figura 19), com uma eficiência de abatimento de 96% e também maior carga de poluentes avaliada durante os testes.

Por outro lado, a menor eficiência de abatimento ocorreu no quarto dia no período da manhã, tendo eficiência de somente 52% de remoção, ou 74% na média diária. No entanto, o resultado pode ter sido comprometido devido à introdução de 1500 litros do produto de NO<sub>x</sub> 50 no sistema. Como possivelmente o processo estava em estabilização química, a eficiência de remoção pode ter sido significativamente comprometida, visto que no quarto dia (período da tarde) foi identificado um aumento de eficiência de 22%, demonstrando que o sistema havia estabilizado.

A partir dos dados de abatimento da Figura 20, pode-se estimar uma capacidade de abatimento com cerca de 85,5% de óxidos de nitrogênio por dia, no entanto, fica evidente a

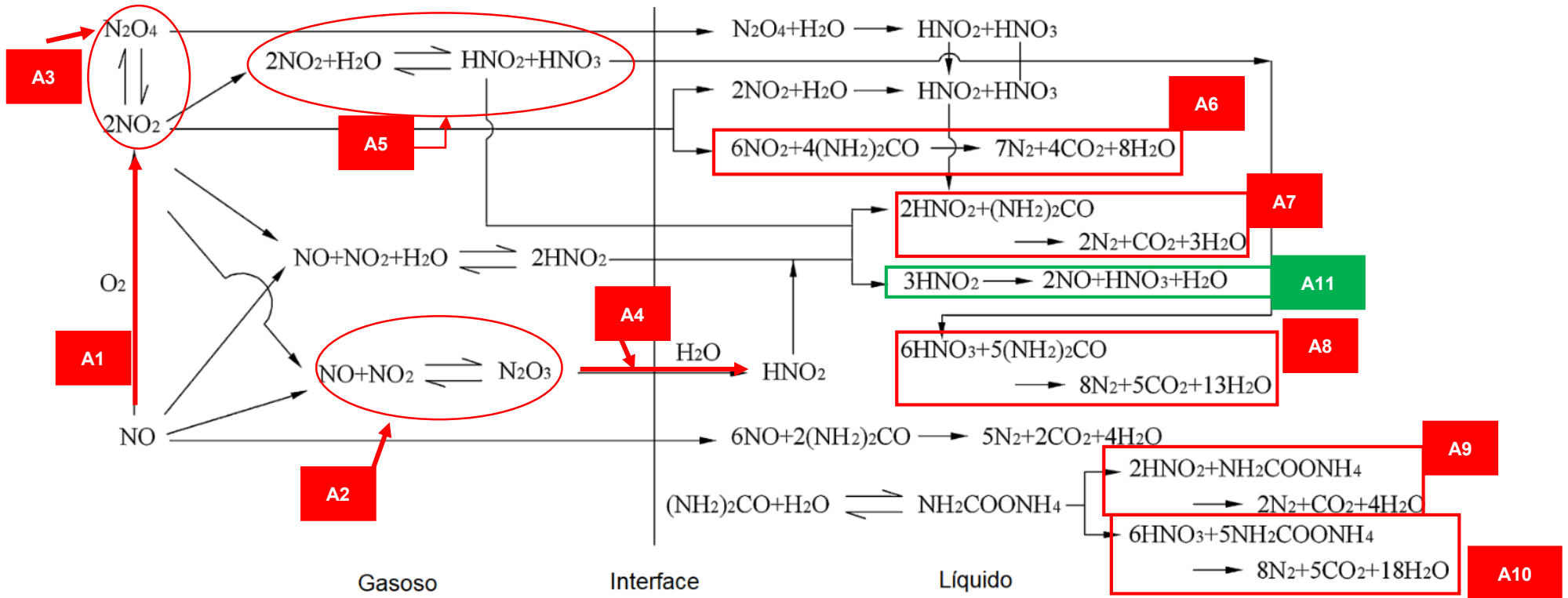
necessidade de mais dados para inferência estatística do processo e para invalidar possíveis coletas com erros amostrais. O dado obtido é coerente com a literatura, pois Fang et al. (2011) em estudo similar, utilizando ureia dissolvida em água obtiveram uma eficiência de remoção superior a 90%. No entanto, a eficiência de remoção menor obtida nesse trabalho pode ser justificada devido à ausência de controle de pH entre 5 e 9, que os autores realizaram, pois em processos industriais este controle gera custos que possivelmente inviabilizariam a implementação em larga escala e, por isso, não foi considerado.

A solução saturada é devidamente tratada e lançada ao corpo de água da região pela indústria. No entanto, a própria poderia ser utilizada para irrigação em culturas agrícolas, por ser fonte de nitrogênio, mas seria necessário realizar uma neutralização para aumentar o pH que se encontra altamente ácido, em aproximadamente pH 1.

#### 5.4. Produtos e mecanismos da Reação

No abatimento de gases  $\text{NO}_x$  aplicando ureia, muitas reações ocorrem no decorrer do tempo. De acordo com Fang et al. (2011), na Figura 21, pode-se observar o mecanismo de reação.

**Figura 21** – Principais reações ocorridas no abatimento de óxidos de nitrogênio.



Fonte: Adaptado de Fang et al. (2011)

Conforme observado na Figura 21, a absorção de  $\text{NO}_x$  em ureia apresenta uma grande complexidade devido às diversas reações químicas envolvidas no processo. De acordo com Kartohardjono, Merry, Rizky e Pratita (2019), as principais espécies de óxidos de nitrogênio a serem consideradas são:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ . Em fase gasosa, a oxidação do  $\text{NO}$  para  $\text{NO}_2$  [A1] é uma etapa determinante do processo, devido à baixa solubilidade de  $\text{NO}$ , para formação de  $\text{HNO}_3$ . No entanto, outras espécies como o  $\text{N}_2\text{O}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  são produzidas rapidamente durante o equilíbrio com a fase gasosa [A2 e A3].

Já na fase líquida, de acordo com Fang et al. (2011), os compostos  $\text{N}_2\text{O}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  (altamente solúveis) se solubilizam e reagem rapidamente com a água, produzindo quantidades equimolares de  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  [A4 e A5], ocorrendo o mesmo processo para espécies menos solúveis, como o  $\text{NO}_2$ . Após a hidrólise da ureia, os ácidos nitroso e nítrico podem reagir com a mesma e produzir  $\text{N}_2$  [A6, A7, A8, A9 e A10]. No entanto, é importante ressaltar que em condições de altas temperaturas e acidez, o ácido nitroso pode se decompor e formar  $\text{NO}$  [A11], sendo altamente indesejado para o processo, visto a insolubilidade do próprio na solução de lavagem.

Dessa forma, avalia-se que os diferentes compostos de  $\text{NO}_x$  exibem uma similaridade de características em relação à ureia, resultando em compostos de baixa toxicidade e nível de contaminação, como os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e moléculas de água, indicando que a formulação proposta para o produto obedece protocolos de qualidade relacionados às boas práticas ambientais e ainda, exibe viabilidade técnica e econômica, principalmente quando avaliado o custo de fabricação da solução de lavagem e a sua eficiência no abatimento dos gases  $\text{NO}_x$ , que possuem alta toxicidade para o meio ambiente e população humana e que precisam estar dentro dos limites de emissão exigidos pela legislação vigente.



## 6. CONCLUSÃO

A ureia com adição de  $\text{NaClO}_2$  se mostrou satisfatoriamente eficaz no abatimento de óxidos de nitrogênio, com eficiência de remoção média de 85,5% por dia e vida útil de 4 dias para a solução de lavagem na composição utilizada neste trabalho. Com a maior carga registrada de poluentes, o sistema de lavagem demonstrou uma capacidade de remoção dos óxidos de nitrogênio de até 96%, por outro lado, a capacidade de eficiência menor foi de 74%.

A partir dos resultados de condutividade, é possível afirmar que o  $\text{NO}_x$  está reagindo quimicamente com a solução de lavagem, formando eletrólitos que em meio aquoso aumenta a condutividade. Verificou-se também a vida útil da solução de lavagem através da condutividade da solução, que é estabilizada após a saturação, sendo então evidenciada a necessidade desse acompanhamento durante o processo, visto a variação das cargas obtidas, por exemplo, entre os períodos da manhã e tarde, indicando não existir uma regularidade em relação ao tempo de saturação e, conseqüentemente, troca da solução de lavagem.

Outras importantes características avaliadas foram a cor na saída da chaminé, que é um método mais rudimentar de avaliar a eficiência de lavagem do gás, a saturação da solução de lavagem e o pH da solução. O pH menos ácido é importante para aumentar a eficiência, mas avaliou-se que a implementação de um sistema de dosagem para controlar o pH em acidez elevada tornaria o processo mais caro e inviável a curto prazo, dessa forma o acordado com a empresa foi um meio termo custo-benefício.

Portanto, conclui-se que o produto proposto foi efetivo e aprovado pela indústria metalúrgica a qual foram efetuados os testes, conseguindo atingir as exigências da legislação vigente e das normas internas da indústria na emissão de óxidos de nitrogênio com custo relativamente baixo.

## 7. SUGESTÕES FUTURAS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliar outras concentrações de ureia e oxidante em escala industrial;
- Determinar a relação de viabilidade econômica a longo prazo da implementação de dosadores e controle para manter o pH na faixa entre 5 e 9;
- Avaliar os materiais particulados na chaminé e testar a implementação de eliminador de gotas, para atuar como um sistema de filtração para a emissão de particulados.
- Avaliar a reutilização da solução de lavagem  $\text{NO}_x$  50 saturada para fertirrigação ou produção de fertilizantes.

## 8. REFERÊNCIAS

ASSOCIATION OF ALKALI AND CHLORINE DERIVATIVES (ABICLOR). **Statistic Report of January**. 2017. Disponível em: <http://www.abiclor.com.br/estatisticas/>

ÁLVARES JR., O. M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. **Emissões atmosféricas**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 373 p.

BONINGARI, T.; SMIRNIOTIS, P. G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p. 133–141, 2016.

BURNS, D. A., AHERNE, J., GAY, D. A., LEHMANN, C. M. B. Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. **Atmospheric Environment**, v. 146, 1e4, 2016.

CANZIAN, R.; MAXIMIANO, A. F. Princípio de Le Chatelier: o que tem sido apresentado em livros didáticos?. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 2, 2010.

CASTRO, G. M.; ROSSI, E. H.; CASTRO, L. F. A.; SANTOS, D. B. Caracterização da carepa em aço inoxidável ferrítico ABNT 430. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 40-44, 2006.

CHEMICAL EDUCATION DIVISION GROUPS (CEDG). The Effect of Temperature on the NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Equilibrium. Purdue University. Disponível em: <https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/demosheets/21.1.html>. Acesso em mai. 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Normas técnicas vigentes**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes/>. Acesso em nov. 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2018. **Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2018. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acessado em janeiro de 2021.

COUNEE, R. M.; CRAWFORD, D. B. Performance models for NO<sub>x</sub> absorbers/strippers. **Environ. Prog**, v. 9, p. 87-92, 1990.

CUNHA, T. N. D., TRINDADE, D. G., CANESIN, M. M., EFFTING, L., DE MOURA, A. A., MOISÉS, M. P., BAIL, A. Reuse Of Waste Pickling Acid For The Production Of Hydrochloric Acid Solution, Iron(li) Chloride And Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. **Waste And Biomass Valorization**, 2020.

DEVI, A.; SINGHAL, A.; GUPTA, R.; PANZADE, P. A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 8, p. 1515–1527, 2014.

DONDAPATI, N.; SURESH, K.R.; RECHARLA, P. A novel method for detecting acid rain patterns of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> using pH in image processing. **International Conference on Green Computing, Communication and Conservation of Energy (ICGCE)**, Open Science Journal: p. 17–22, Chennai, 2013.

DUNCAN, B. N.; LAMSAL, L. N.; THOMPSON, A. M.; YOSHIDA, Y.; LU, Z.; STREETS, D. G.; HURWITZ, M. M.; PICKERING, K. E. A space-based, high-resolution view of notable changes in urban NO<sub>x</sub> pollution around the world (2005–2014). **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 1210 p. 976-996, 2016.

DUSSELIER, M., & DAVIS, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 11, p. 5265–5329, 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 1999. **Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), why and how they are controlled**. Agência de Proteção Ambiental dos EUA. EPA-456/F-99-006R. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnca1/dir1/fnoxdoc.pdf>. Acesso em: mai. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 2022a. **Monitoring by Control Technique - Wet Scrubber For Gaseous Control**. Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-emissions-monitoring-knowledge-base/monitoring-control-technique-wet-scrubber-gaseous-control>. Acessado em maio de 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 2022b. **Research on Health Effects from Air Pollution**. Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-research/research-health-effects-air-pollution#:~:text=EPA%20sets%20National%20Ambient%20Air,public%20health%20and%20the%20environment>. Acessado em maio de 2022.

FANG, P. CEN, C. TANG, Z. ZHONG, P. CHEN, D. CHEN, Z. **Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by wet scrubbing using urea solution**. Artigo Científico, South China Institute of Environmental Protection, Guangzhou, China, 2011.

FERNANDES, P. S. **Gestão de Fontes Estacionárias de Poluição Atmosférica**. v. 1, p. 373. São Paulo, 2003.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **REVISTA USP**, São Paulo, n.70, p. 78-87, 2006.

GLOBAL CARBON PROJECT. 2020. **Total CO<sub>2</sub> emission per year**. Disponível em: <https://www.globalcarbonproject.org/>. Acessado em abril de 2022.

JUODIS, L., FILISTOVIČ, V., MACEIKA, E., REMEIKIS, V. Analytical dispersion model for the chain of primary and secondary air pollutants released from point source. **Atmospheric Environment**, v. 128, p. 216–226, 2016.

KARTOHARDJONO, S.; MERRY, C.; RIZKY, M. S.; PRATITA, C. C. Nitrogen oxide reduction through absorbent solutions containing nitric acid and hydrogen peroxide in hollow fiber membrane modules. **Heliyon**, v. 5, n. 12, 2019.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Introduction gas purification**, p. 39. 1997.

KRISHNA, M.; MANICKAM, V. Air Pollution Control Technologies. *In*: KRISHNA, M.; MANICKAM, V. **Environmental Management**. Hyderabad (India): Butterworth-Heinemann. 2017. p. 337–397.

KUO, C. W.; CHUANG, T. S.; CHANG, L. M. A rapid tool for emission outlet concentration simulation of scrubber and make-up air unit at different inlet concentrations. **Building Services Engineering Research and Technology**, p. 1-14, 2017.

KUSTOV, A.; SMIRNOVA, N. L. Standard Enthalpies and Heat Capacities of Solution of Urea and Tetramethylurea in Water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, n. 9, p. 3055-3058, 2010.

MAHAVIDHIYALAYA, C. K. Acid Rain-The Major Cause of Pollution: Its Causes, Effects. *International Journal of Applied Chemistry*. P. 56 – 57, 2017.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. BRASIL. **Qualidade do ar**. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar.html>. Acessado em abril 2022.

MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. San Diego: Academic Press, p. 15453, 2002.

MOHAJAN, H. Acid rain is a local environment pollution but global concern. **Open Science Journal of Analytical Chemistry**, v. 91622, p. 47-55, 2019.

NETLAB. **Frasco lavador de gás cabeça tipo drechsel 500 ml sem placa porosa**. Disponível em: <https://www.lojanetlab.com.br/vidrarias-para-laboratorios/frasco-lavador-de-gases/frasco-lavador-de-gas-cabeca-tipo-drechsel-com-frasco-graduado>. Acessado em maio de 2022.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. 2021. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. World Health Organization. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>. Acessado em abril de 2022.

PARK, H. W.; CHOI, S.; PARK, D. W. Simultaneous treatment of NO and SO<sub>2</sub> with aqueous NaClO<sub>2</sub> solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 117-126, 2015.

PROLAB. **Materiais para Laboratórios**. Disponível em: <https://www.lojaprolab.com.br/frasco-lavador-de-gases-com-placa-porosa-90415>. Acessado em março 2022.

REZENDE, M. J. C.; LIMA, A. L.; SILVA, B. V.; MOTA, C. J. A.; TORRES, E. A.; ROCHA, G. O.; CARDOZO, I. M. M.; COSTA, K. P.; GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. P.; MARTINEZ, S.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, 2021.

RÖGENER, F.; SARTOR, M.; BÁN, A.; BUCHLOH, D.; TILO, R. Metal recovery from spent stainless steel pickling solutions, **Resource Conservation and Recycling**, v. 60, p. 72-77, 2011.

SHNIDMAN, L.; SUNIER, A. A. The solubility of urea in water. Science. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, 2002.

SIARA, L. R.; SANTOS, C.D.C.; SABINO, C. H. B.; VALE, C. A.; PEREIRA, C. R.; QUEIROZ, T. O.; SANTOS, A. S. **Dimensionamento de um leito de partículas com aplicabilidade do processo de adsorção**. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano. 06, Ed. 09, Vol. 06, pp. 110-129, 2021.

SPRAY NOZZLE PEOPLE (SNP). **Gas Scrubbing**. Disponível em: <https://www.spray-nozzle.co.uk/spray-nozzle-applications/gas-scrubbing> Acessado em março 2022.

SUÁREZ, V. M. G. Predictive model of gas consumption and air emissions of a lime kiln in a kraft process using the ABC/MARS-based technique. **Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 100, p. 1549-1562, 2019.

THOMAS, D.; VANDERSCHUREN, J. The absorption-oxidation of NO<sub>x</sub> with hydrogen peroxide for the treatment of tail gases. **Chem. Eng. Sci.**, v. 51, p. 2649-2654, 1996.

WEI, J.; LUO, Y.; YU, P.; CAI, B.; TAN, H. Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 16-22, 2009.

YANG, S.; PAN, X.; HAN, Z.; ZHAO, D.; LIU, B.; ZHENG, D.; YAN, Z. Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from simulated ship emissions using wet scrubbing based on seawater electrolysis technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 8-15, 2018.

ZHOU, J.; WANG, H. Study on efficient removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> from marine exhaust gas by wet scrubbing method using urea peroxide solution. **Chemical Engineering Journal**, n. 390, n. 124567, 2020.

ZHOU, J., ZHOU, S., & ZHU, Y. Experiment and Prediction Studies of Marine Exhaust Gas SO<sub>2</sub> and Particle Removal Based on NaOH Solution with a U-Type Scrubber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 56(43), 12376–12384, 2017.