

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

KETHLYN GHELLERE MOSCON

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GASOSO ÁCIDO DE INDÚSTRIA
TÊXTIL AUTOMOTIVA POR NEUTRALIZAÇÃO SEGUIDA DE
SISTEMA BIOLÓGICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

KETHLYN GHELLERE MOSCON

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GASOSO ÁCIDO DE INDÚSTRIA
TÊXTIL AUTOMOTIVA POR NEUTRALIZAÇÃO SEGUIDA DE
SISTEMA BIOLÓGICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química apresentado à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Henrique Couto

CURITIBA
2019

KETHLYN GHELLERE MOSCON

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GASOSO ÁCIDO DE INDÚSTRIA
TÊXTIL AUTOMOTIVA POR NEUTRALIZAÇÃO SEGUIDA DE
SISTEMA BIOLÓGICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Profa. Dra. Marlene Soares
UTFPR-CT

Prof. Dr. Roberta C. P. R. Domingues
UTFPR-CT

Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto (orientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. Gustavo Henrique Couto (coorientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 12 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha mãe Katia Ghellere Moscon e ao meu pai Morrison Antônio Moscon por todo o amor, dedicação, apoio e incentivo durante toda a minha jornada. À minha família pelo suporte durante este período de graduação. Aos meus amigos Bruno Neves, Luana Moreira, Lucas Lacerda pela amizade e parceria. Aos meus orientadores pela paciência e ensinamentos. Aos professores, funcionários e à UTFPR pela oportunidade de ensino de qualidade.

Agradeço especialmente à melhor amiga e parceira de pesquisa, Manuela Ramos Teixeira da Silva pela amizade, companheirismo, paciência e ajuda durante todo o curso.

“Eu cansei de tentar ser perfeito, fazendo todas as coisas do meu jeito. Eu jamais agi contra a vontade. E hoje mesmo cheio de defeitos, eu guardo essas marcas no meu peito, pois são de verdade.”

Lucas Silveira, 2018.

RESUMO

MOSCON, Kethlyn Ghellere. **Tratamento de efluente gasoso ácido de indústria têxtil automotiva por neutralização seguida de sistema biológico.** 47 f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A laminação, na produção de revestimento automobilístico, é o processo que consiste na adesão de espuma ao tecido e utiliza aquecimento por chama no qual são liberados efluentes gasosos com característica ácida. A crescente preocupação com os problemas ambientais e de saúde, leva à necessidade de tratamento deste efluente em indústria do setor. O referido gás é constituído por uma mistura de dióxido de carbono, ácido clorídrico e outros. Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma proposta de tratamento adequada para este efluente, que seja economicamente viável, de fácil operação e ambientalmente correto. O pré-tratamento consistiu em utilizar colunas de absorção química, com diferentes reagentes básicos como o hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, carbonato de cálcio, para a neutralização dos ácidos, seguida da passagem do gás por um sistema biológico, composto por microalgas, que são capazes de consumir gás carbônico ao realizar a fotossíntese. As metodologias utilizadas foram análises clássicas, como a titulação ácido-base, do efluente bruto e do tratado, além de microscopia óptica para contagem de células no controle da população de microalgas. Os resultados encontrados quanto a acidez do efluente bruto variaram entre pH 2,70 a 2,88. As eficiências de remoção do teor ácido pelos reagentes neutralizantes estudados variaram entre 35,7% a 62,5%. As microalgas, testadas como tratamento biológico, tiveram comportamento favorável a aeração com o efluente bruto, tendo crescimento de $4,22 \times 10^5$ para $1,17 \times 10^6$ células·mL⁻¹. Serão necessários estudos mais aprofundados para o sistema biológico para verificar se existe eficiência de remoção dos gases ácidos.

Palavras-chave: Absorção química. Laminação de tecidos automotivos. Gases ácidos. Biofiltro de microalgas.

ABSTRACT

MOSCON, Kethlyn Ghellere. **Treatment of acid gas effluent from the automotive textile industry by neutralization followed by biological system.** 47 p. Final Paper. Chemistry. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Lamination, in the production of automotive coating, is the process that consists of the adhesion of foam to the fabric and uses flame heating in which gaseous effluents with an acid characteristic are released. The growing concern about environmental and health problems leads to the need to treat this effluent in the industry. Said gas is a mixture of carbon dioxide, hydrochloric acid and others. This study aims to develop a proposal of adequate treatment for this effluent, which is economically feasible, easy to operate and environmentally correct. Pretreatment consisted of using chemical absorption columns with different basic reagents such as sodium hydroxide, calcium hydroxide, calcium oxide, calcium carbonate, for the neutralization of acids, followed by the passage of the gas through a biological system, composed of microalgae, which are capable of consuming carbon dioxide when performing photosynthesis. The methodologies used were classical analyzes, such as acid-base titration of the crude and treated effluent, as well as optical microscopy for cell count in the control of the microalgae population. The results found for the acidity of the crude effluent ranged from pH 2.70 to 2.88. The removal efficiencies of the neutralizing reagents varied from 35.7% to 62.5%. The microalgae biofilter, tested as biological treatment, had favorable aeration behavior with the crude effluent, growing from 4.22×10^5 to 1.17×10^6 cells·mL⁻¹. Therefore, more in-depth studies of the biological system will be needed to see if there is any removal efficiency of the acid gases.

Keywords: Chemical absorption. Automotive textile lamination. Acid gases. Microalgae biofilter.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo Geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
3	REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1	Tecido automotivo	12
3.2	Gases liberados no processo de laminação	14
3.2.1	Monóxido de carbono e dióxido de carbono	14
3.2.2	Gases ácidos	15
3.3	Legislação referente a emissões atmosféricas	16
3.4	Tratamentos	16
3.4.1	Tratamentos físico-químicos	16
3.4.1.1	Lavadores de gás ou torres de absorção	17
3.4.1.2	Adsorção por via seca	17
3.4.1.3	Reações de neutralização	18
3.4.2	Tratamento biológico – Microalgas	19
4	METODOLOGIA	22
4.1	Amostragem	22
4.2	Tratamentos químicos e físico-químicos	23
4.3	Determinação da acidez do efluente	26
4.3.1	Determinação da eficiência do tratamento químico	27
4.4	Cultivo de microalgas	27
4.4.1	Contagem de células	30
4.5	Projeto piloto	30
4.6	Resíduo sólido	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Tratamentos químicos e físico-químicos	34
5.3	Tratamento biológico	37
5.4	Resíduo Sólido	39
6	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o ambiente vem crescendo continuamente, especialmente em relação aos impactos causados por ações antrópicas. O desenvolvimento socioeconômico, principalmente a partir do século passado, estimulou o crescimento industrial e o consumo exacerbado (ARCHELA et al., 2003), tendo como uma das consequências a geração de efluentes. Quando se tem um aspecto, como a geração de efluentes, relacionado diretamente a um processo essencial dentro de uma indústria, busca-se maneiras de minimizar os impactos. Sendo assim, existe a necessidade do tratamento de efluentes.

Efluentes gasosos podem ser considerados poluentes atmosféricos se forem, segundo o CONAMA:

“Qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (Resolução nº 03, de 28/06/1990, do CONAMA).

A indústria de tecido automotivo tem representação importante no mercado automobilístico mundial. Devido às suas diferentes aplicações, os tecidos precisam atender diversos requisitos como visual, conforto, durabilidade, solidez de cor e segurança. Para obtenção do produto final, o tecido muitas vezes precisa passar por processos adicionais como laminação, revestimento, estampagem, entre outros (STEGMAIER et al., 2008).

A laminação consiste na adesão da espuma de revestimento ao tecido, através de aquecimento. Neste processo, devido à queima de combustível e à presença de diversos aditivos químicos nos materiais, existe a emissão de efluentes gasosos com característica ácida (SINGHA, 2012). Dentre os gases liberados, podem ser citados o ácido clorídrico, gás cloro, ácido fluorídrico, monóxido de carbono, CO₂, NO_x, SO₂ e compostos orgânicos.

Os gases ácidos são corrosivos e tóxicos. Além de danificar equipamentos por corrosão, o HCl tem impacto no crescimento de plantas devido à alta solubilidade em água, também é danoso à saúde humana, uma vez que é irritante aos olhos e, quando inalado, pode provocar sufocamento, tosse, inflamação

e úlcera no aparelho respiratório (FURTADO, 2014; U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

O NO_x e o SO_2 são os precursores elementares da chuva ácida e de outros problemas ambientais. Quando esses dois compostos reagem com a água na atmosfera, formam, respectivamente, o ácido nítrico e o ácido sulfúrico, ambos ácidos fortes. O ácido sulfúrico é tido como o principal composto responsável pela chuva ácida (MEDEIROS, 2005) que causa desgaste em monumentos e prédios, bem como a acidificação do solo e da água, prejudicando o crescimento de plantas e a fauna aquática (PLENS; MONARO; COUTINHO, 2015).

Existem diversos métodos químicos conhecidos no tratamento de gases, podendo ser secos, semiúmidos e úmidos (FURTADO, 2014). Todos apresentam vantagens e desvantagens, portanto a escolha do método deve ser feita com base nas características químicas e físicas de qualquer efluente a ser tratado.

Além disso, há também a possibilidade de tratamento biológico, utilizando-se, por exemplo, do potencial de fixação de CO_2 de microalgas. Microalgas são organismos altamente adaptáveis que têm a capacidade de realizar fotossíntese, ou seja, fixar CO_2 . Ademais, sua biomassa tem um certo teor de lipídeos, podendo ser utilizada para obtenção de diversos subprodutos como, por exemplo, o biodiesel (CASAGRANDE, 2017). A característica ácida do efluente em estudo pode inclusive ajudar a manter o cultivo vivo por tempo maior, pois Trevisan e colaboradores mostraram em seu estudo que existe uma relação entre o crescimento do cultivo e o aumento de pH, sendo esse aumento desfavorável (TREVISAN et al., 2013).

Portanto, o objetivo principal deste estudo é desenvolver uma proposta de tratamento para efluente de característica ácida proveniente do processo de laminação em indústria têxtil automotiva, combinando o processo químico de neutralização e o processo biológico de fotossíntese de microalgas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um processo de tratamento para efluente gasoso ácido, oriundo do processo de laminação de tecidos automotivos, por meio de reações de neutralização ácido-base seguido, se necessário, de tratamento biológico, como o cultivo de microalgas.

2.2 Objetivos específicos

- Coletar o efluente gasoso e testar diferentes maneiras de tratamento;
- Definir, através de análises laboratoriais, o tratamento físico-químico mais adequado para os gases em questão;
- Avaliar a possibilidade de utilização de microalgas como tratamento biológico;
- Analisar a eficiência do tratamento, físico-químico e combinado, em escala laboratorial;
- Fornecer dados em escala laboratorial para serem usados no projeto piloto a ser implantado na linha de produção da empresa;
- Acompanhar os parâmetros de controle e eficiência referentes ao projeto piloto.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Tecido automotivo

O tecido utilizado em um automóvel é um produto complexo e complicado de se obter. Precisa ter apelo visual, além de conforto e segurança (SÖDERBAUM, 2008). Necessita atender diversos parâmetros específicos como coloração, comportamento perante mudanças na temperatura, contato com objetos diversos, metais, roupas, pele humana, precisa ter durabilidade, resistência ao fogo, absorção de ruídos, entre outros. Para a confecção do interior de um automóvel são necessários mais de 10 m² de tecido, que compõem os bancos, o revestimento das portas, sendo esses dois responsáveis pela utilização de 88% do tecido, além de pisos, painel e teto. Dependendo da aplicação, o tecido pode ser produzido por tecelagem ou malharia, e pode passar pelos processos de flocação eletrostática de superfície e laminação por chama (STEGMAIER et al., 2008).

As fibras que compõem os tecidos podem ser de poliéster, muito utilizado para o estofamento, poliamida e polipropileno, principalmente para o carpete, poliuretano, como fibra adicional para aplicações técnicas (como, por exemplo, o elastano) e algodão e lã, como fibras adicionais (STEGMAIER et al., 2008).

Algumas propriedades específicas são obtidas através do processo de revestimento, onde são aplicadas substâncias químicas que oferecem certos atributos ao tecido (SINGHA, 2012), como apresentado no quadro 1.

Quadro 1. Relação entre propriedades funcionais específicas e produtos usados no processo de revestimento.

Propriedades funcionais	Produtos
Capacidade de retirada de manchas	
Impermeabilidade	Compostos perfluorados, poliacrilatos, produtos a base de silicone e PVC, acetato de vinila
Resistência a óleos quentes	
Resistência à água	
Desodorante/antibacteriano, aparência de superfície limpa	Polihexametileno biguanida (PHMB), ciclodextrina
Absorvente de odor	Revestimento a base de carvão ativado
Proteção a produtos químicos	Aramida, Teflon, Neoprene, PTFE
Tecido respirável	Produtos a base de poliacrilamida, poliuretano
Isolante e resistência térmica	PVC, Teflon, revestimento de carbono, borracha de silicone
Resistência ao calor e à corrosão	Politetrafluoretileno, Ácido perfluorooctanóico, Teflon
Resistência a solventes orgânicos, a abrasão, ao envelhecimento e ao ozônio	Poliuretano
A prova d'água, selante, encapsulação elétrica	Resina de butadieno e poliuretano

Fonte: Adaptado de SINGHA, 2012.

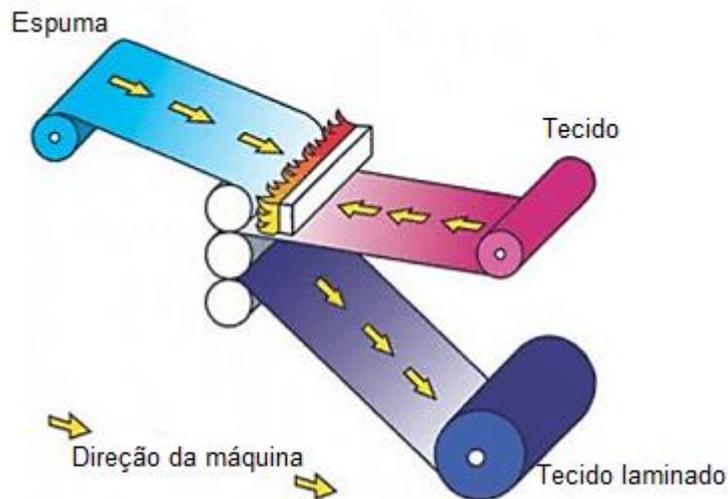
É possível perceber nessa etapa a presença de elementos como o flúor, cloro e compostos orgânicos que podem ser liberados no processo de laminação devido ao aquecimento.

O tecido laminado é composto por duas (ou mais) camadas, uma sendo de tecido e outra de um polímero não têxtil. As camadas são unidas por um adesivo que pode ser adicionado entre elas ou por característica termoplástica de um dos componentes (SINGHA, 2012).

A técnica de laminação por chama é usada para aderir a espuma ao tecido, e é amplamente usada na indústria têxtil automotiva. Como mostra a figura 1, é feito a passagem da espuma pela chama, que faz com que essa derreta, então é feito a junção com o tecido, pressionando as duas camadas, quando a espuma se

solidifica, as camadas estão unidas, formando assim o laminado final (HAKOO, 2018). A temperatura durante a laminação está em torno de 950 °C (SINGHA, 2012).

Figura 1. Representação do processo de laminação por chama.



Fonte: Adaptado de HAKOO, 2018.

É neste estágio do processo de fabricação de tecidos automotivos que ocorre a liberação de efluentes gasosos, prejudiciais à saúde, ao meio ambiente e aos equipamentos da indústria. Na indústria estudada, tem-se a laminação por chama, onde o combustível (propano) é queimado gerando a chama utilizada, conforme figura 1. O efluente gasoso é liberado em uma única corrente de ar que é sugada para a tubulação da chaminé por dois exaustores.

3.2 Gases liberados no processo de laminação

3.2.1 Monóxido de carbono e dióxido de carbono

Gerado devido à combustão incompleta de combustíveis a base de carbono, o monóxido de carbono é tóxico e inodoro. É produzido quando a temperatura ou o oxigênio são insuficientes para formação do dióxido de carbono.

Devido à sua afinidade com a hemoglobina, quando inalado esse gás é absorvido rapidamente pelos pulmões e impede o transporte de oxigênio (FURTADO, 2014). Por esse motivo, a exposição a esse composto está associada também a problemas de visão, diminuição da aprendizagem e da capacidade de trabalho, bem como aumento de casos de morte por enfarte cardíaco em idosos (CETESB, 2012).

O dióxido de carbono, CO_2 , é o maior responsável pelo efeito estufa agravado. Medeiros (2005) aponta que $\frac{3}{4}$ do CO_2 de origem antropogênica é proveniente da queima de combustível fóssil. Este gás é formado pela combustão completa de compostos orgânicos (ZHANG, 2015).

3.2.2 Gases ácidos

São considerados gases ácidos o HCl, Cl_2 , HF, NO_x e SO_x .

A formação dos gases NO_x e SO_x durante a laminação está diretamente relacionada à queima de combustível.

NO_x refere-se à soma das concentrações de monóxido de nitrogênio, NO, e dióxido de nitrogênio, NO_2 , expresso como, NO_2 (Resolução nº 382, de 26/12/2006 do CONAMA). A formação deste gás ocorre durante a combustão, na reação do combustível com o ar atmosférico que contém 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio.

SO_x refere-se à soma das concentrações de dióxido de enxofre, SO_2 , e trióxido de enxofre, SO_3 , expresso como SO_2 (Resolução nº 382, de 26/12/2006 do CONAMA). O enxofre, formador deste gás, está presente no combustível.

Já a liberação de HCl, Cl_2 e HF é majoritariamente relativa à composição dos aditivos químicos existentes no laminado, adicionados através do processo de revestimento descrito anteriormente (HAKOO, 2018).

3.3 Legislação referente a emissões atmosféricas

A legislação vigente que estabelece os padrões de emissão, ou seja, os limites máximos para a emissão de poluentes atmosféricos de fontes industriais estacionárias no Paraná é a Resolução nº 016 de 2014 da SEMA. Segundo essa, os padrões de emissão para indústrias de ramos não descritos na Seção II da norma, caso das indústrias automotivas, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Padrões de emissão para poluentes atmosféricos em fontes estacionárias no Paraná.

Classe	Poluentes	Padrão de emissão (mg·Nm ⁻³)
II	Cloro Flúor, expresso em HF	5
III	Compostos contendo Cl ⁻ , expressos em HCl	30
IV	SO _x , expresso em SO ₂ NO _x , expresso em NO ₂	500
V	CO	5000

Fonte: RESOLUÇÃO 016/2014 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos – SEMA.

3.4 Tratamentos

3.4.1 Tratamentos físico-químicos

Os tratamentos físico-químicos para efluentes gasosos podem ser secos, semiúmidos e úmidos. Em comparação com os sistemas biológicos, os tratamentos físico-químicos são os mais empregados na atualidade, devido ao maior conhecimento tecnológico do processo, experiências em escala industrial e pelas eficiências de remoção satisfatórias alcançadas, que chegam a 99,9% (BAL; REDDY; MEIKAP, 2018; COLTURATO et al., 2016).

3.4.1.1 Lavadores de gás ou torres de absorção

Lavadores de gás, também chamados de *scrubbers*, são sistemas úmidos, nos quais, o mecanismo de remoção dos poluentes atmosféricos se dá através da absorção química entre a superfície de contato gás-líquido. Para a neutralização de gases ácidos, o reagente de tratamento pode ser água, solução de hidróxido de sódio, leite de cal ou suspensão de carbonato de cálcio (BAL; REDDY; MEIKAP, 2018). Existem diversos tipos de *scrubbers* como, por exemplo, a jato, de rotação, *venturi*, de pulverização, entre outros (FURTADO, 2014). São amplamente usados na indústria e no tratamento de efluentes gasosos provenientes tanto de estações de incineração de resíduos sólidos urbanos quanto de aterros sanitários (BAL; REDDY; MEIKAP, 2018; BUEKENS; HUANG, 1998; COLTURATO et al., 2016; FURTADO, 2014; MATSUDA et al., 2005; TING; CHEN; YEN, 2008; WEY et al., 2007;).

Quando utilizado o leite de cal para realizar a neutralização, existe formação de compostos insolúveis, tais como carbonatos, fluoretos e sulfatos, que precisarão ser retirados do sistema, para evitar incrustações no equipamento (FURTADO, 2014). Utilizando-se hidróxido de sódio como reagente de neutralização esta situação não ocorre, pois os produtos de reação são solúveis (BREF, 2006). Observa-se alto consumo de água e de reagentes químicos no sistema úmido, bem como a necessidade de tratamento do resíduo final, através de processos físicos e químicos, resultando em custos mais altos de manutenção e operação deste sistema (COLTURATO et al., 2016). Porém, a eficiência de remoção nestes sistemas é muito mais alta se comparado com os sistemas secos (KURELLA et al., 2015).

3.4.1.2 Adsorção por via seca

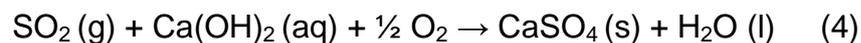
Sistemas secos utilizam o reagente de tratamento em forma sólida dentro de uma coluna. Para neutralização de gases ácidos normalmente são empregados óxido de cálcio, carbonato de cálcio e bicarbonato de sódio (DAL POZZO et al., 2016; DAL POZZO et al., 2018; SUN et al., 2011).

Apesar de os sistemas úmidos serem mais amplamente usados no tratamento de efluentes gasosos, os secos possuem certas vantagens, pois possuem menores custos de implantação, são de mais fácil operação e não produzem tantos resíduos (SUN et al., 2011).

O óxido de cálcio, CaO, utilizado como adsorvente químico, mostra-se promissor, devido a seu baixo custo, bom comportamento em altas temperaturas e relativa capacidade de captura de cloro, Cl⁻ (SUN et al., 2011).

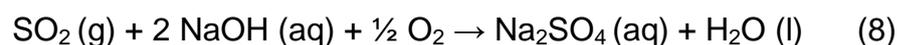
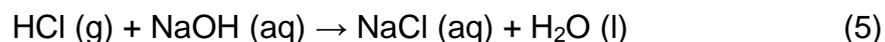
3.4.1.3 Reações de neutralização

As reações de neutralização dos gases ácidos quando utilizado o hidróxido de cálcio (leite de cal) estão descritas pelas equações 1, 2, 3, 4, para sistemas com a presença de água (FURTADO, 2014).



Essas reações apresentam maior eficiência em temperaturas mais baixas, pois são exotérmicas. Matsuda e colaboradores (2004) mostraram em seu estudo uma queda significativa na eficiência de neutralização, através da absorção pelo leite de cal, de gases ácidos, principalmente do HCl, em temperaturas acima de 1073 K, devido ao aumento da dessorção do HCl a partir do CaCl₂ (MATSUDA et al., 2005).

As reações de neutralização dos gases ácidos utilizando-se o hidróxido de sódio como reagente de tratamento estão descritas pelas equações 5, 6, 7 e 8.



A entalpia de neutralização ácido-base é sempre $-57,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. As demais entalpias de formação dos produtos das reações 3, 4, 7 e 8 e a solubilidade dos compostos formados estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Entalpia padrão de formação e solubilidade em água.

Compostos	Entalpia padrão de formação	Solubilidade / $\text{g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ a
	$\Delta H^\circ_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20 °C
CaCl ₂	-	74,5
CaF ₂	-	0,00150
CaSO ₃	-277,00	0,00430
CaSO ₄	-1432,7	0,210
NaCl	-	35,9
NaF	-	42,2
Na ₂ SO ₃	-1131,0	18,6
Na ₂ SO ₄	-1387,1	13,9

Fonte: Adaptado de LIDE, 2007.

3.4.2 Tratamento biológico – Microalgas

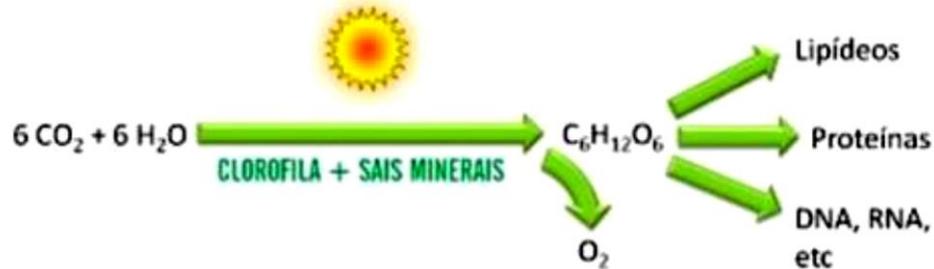
As microalgas possuem capacidade de realizar a fotossíntese. Seu uso como tratamento biológico para o efluente gasoso em questão é bastante promissor, pois são seres com alta capacidade de adaptação e uma infinidade de espécies que sobrevivem em diferentes condições ambientais, de pH, temperaturas e salinidade (CASAGRANDE, 2017).

A fotossíntese consiste no processo pelo qual plantas e microrganismos fotossintéticos, como as microalgas e as cianobactérias, convertem o CO₂ e a água em compostos orgânicos, utilizando-se da energia luminosa, sais minerais e pigmentos, como a clorofila, liberando oxigênio (ZHANG, 2015), conforme representado pela equação 9.



A figura 2 mostra uma representação mais didática do processo de fotossíntese e dos destinos metabólicos da glucose no metabolismo celular.

Figura 2. Representação do processo de fotossíntese.



Fonte: Adaptado de CASAGRANDE, 2017.

Se comparado com demais processos de tratamento químicos para o CO_2 , o sistema biológico constituído por microalgas apresenta diversas vantagens importantes como menor custo de implantação e a possibilidade de fabricação de subprodutos. O aproveitamento da biomassa pode ser interessante à indústria farmacêutica e alimentícia, bem como à bioenergia, com a produção de biodiesel e bioetanol (CASAGRANDE, 2017).

As microalgas apresentam vantagens em comparação com as plantas terrestres, uma vez que, além de crescerem muito mais rapidamente, possuem maior resistência fotossintética a altas concentrações de CO_2 , mais fácil controle operacional em seu cultivo e eficiência de fixação de CO_2 de 10 a 50 vezes maior (CHIST, 2007; COSTA et al., 2000; TAKAGI; YOSHIDA, 2016;).

Outro fator a ser considerado é que gases como NO_x e SO_x podem efetivamente serem usados como nutrientes para o cultivo das microalgas (ZHANG, 2015), contribuindo assim como complemento ao tratamento prévio físico-químico.

Trevisan e seus colaboradores (2013) mostraram que o incremento da biomassa de microalga promove a remoção de compostos de carbono que acidificam o meio, causando assim um aumento significativo no pH, este pode limitar o crescimento do cultivo. Sendo assim, a característica ácida do efluente estudado pode ser benéfica ao cultivo.

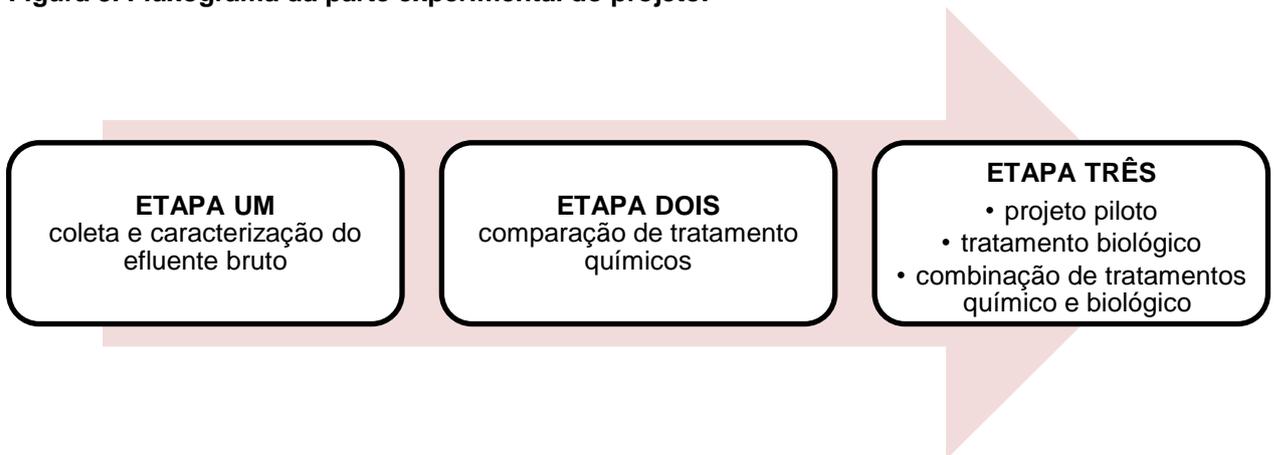
Estudos mostram que sistemas biológicos utilizando microalgas, conhecidos como fotobiorreatores, podem ser utilizados para tratamento de

efluentes gasosos provenientes de aterros sanitários, processos de incineração de resíduos perigosos e tratamento biológico anaeróbio de efluente doméstico (CASAGRANDE, 2017; TORRES, 2014; VIEIRA, 2011).

4 METODOLOGIA

O projeto foi realizado no Laboratório de Pesquisa Relacionada à Biomassa e Bioenergia (LAPREBB) da UTFPR, *campus* Curitiba. A parte experimental foi feita em três etapas, sendo a primeira a coleta e caracterização do efluente bruto, na segunda foram feitos ensaios para comparação e verificação de eficiência de remoção da acidez dos métodos de tratamento químicos, a terceira foi referente ao projeto piloto no qual acompanhou-se os parâmetros de controle e testou-se diferentes soluções neutralizantes. Estão inclusas também na etapa três, os testes com o tratamento biológico e a combinação de tratamentos biológico e físico-químico. A figura 3 representa o fluxograma das etapas descritas.

Figura 3. Fluxograma da parte experimental do projeto.



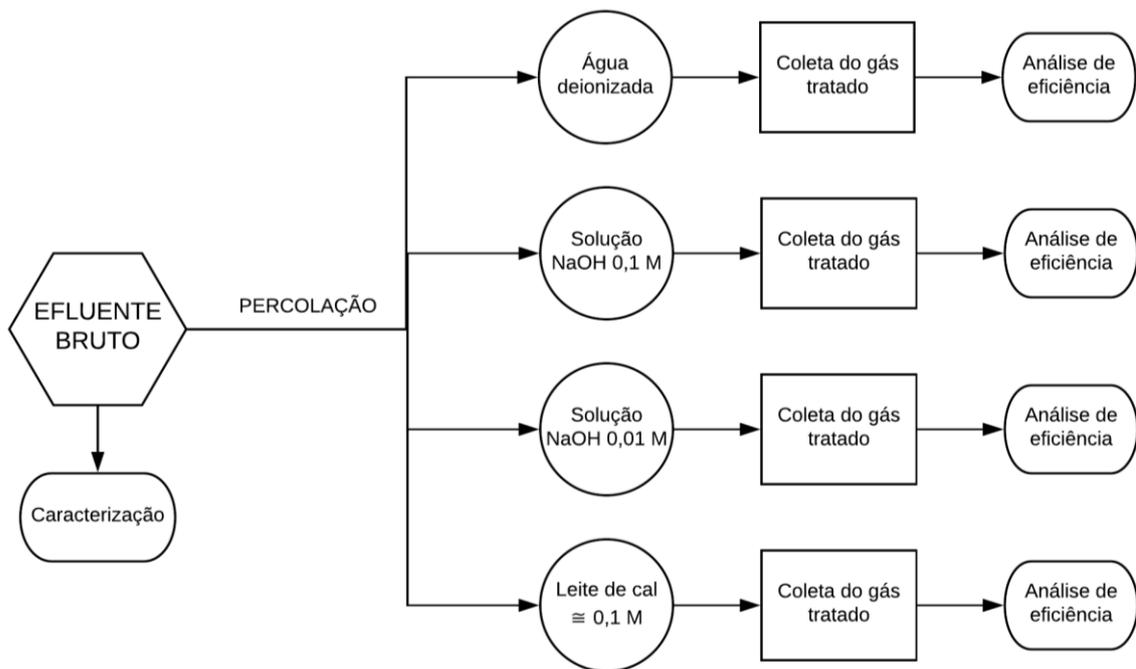
4.1 Amostragem

A amostragem consistiu na coleta do efluente gasoso bruto na chaminé do processo de laminação na indústria. Foi feita a compressão do gás em cilindros de metal, para realização dos ensaios no laboratório. A cada amostragem, foram coletados três cilindros de 18 litros.

4.2 Tratamentos químicos e físico-químicos

Os tratamentos químicos testados foram úmidos e secos em escala laboratorial. No tratamento úmido foi feita a percolação do gás bruto a ser tratado em água deionizada, solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solução de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, suspensão de hidróxido de cálcio (leite de cal) de concentração aproximada de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A figura 4 mostra um fluxograma dos processos químicos úmidos testados.

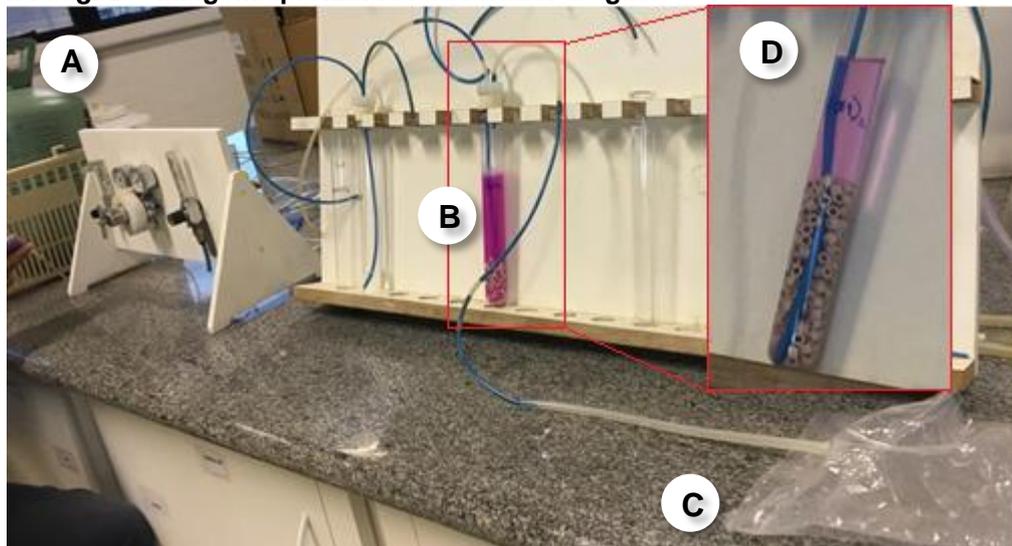
Figura 4. Fluxograma dos testes de percolação do gás bruto em diferentes soluções e análise de eficiência de remoção da acidez.



Foram usados aproximadamente 50 mL de cada solução neutralizante com indicador fenolftaleína em tubo de ensaio com tampa e conexões para entrada e saída dos gases, conforme mostra a figura 5. Também recheou-se o tubo de ensaio com material inerte de cerâmica para aumentar a resistência na passagem das bolhas pela solução, melhorando assim o contato do gás com a solução. A

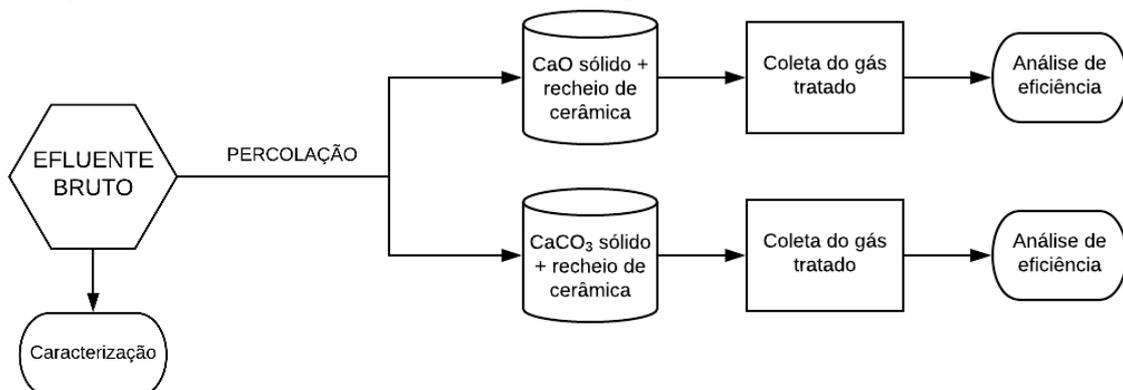
vazão do gás foi controlada durante todo o experimento de forma a ser bastante baixa. O tempo de percolação do gás foi de cinco minutos.

Figura 5. Sistema de tratamento químico por via úmida. A – Cilindro contendo o efluente bruto. B – Lavador de gás (Tubo de ensaio contendo a solução neutralizante). C – Coleta do gás tratado na bag. D – Imagem aproximada do lavador de gás.



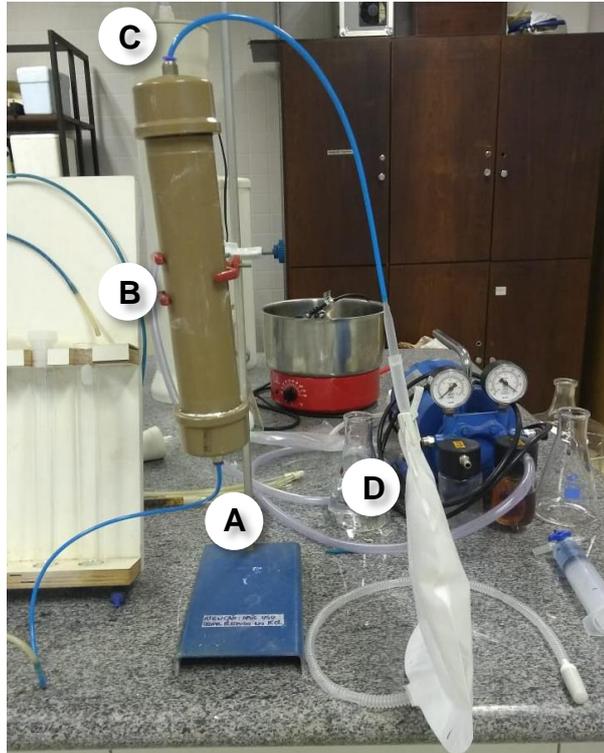
Nos métodos secos foram testadas colunas de adsorção química, contendo óxido de cálcio e recheio inerte de cerâmica e também carbonato de cálcio com recheio inerte de cerâmica. A figura 6 apresenta um fluxograma referente aos testes de tratamento por via seca.

Figura 6. Fluxograma dos testes de percolação do gás bruto em diferentes colunas de adsorção química e análise de eficiência de remoção da acidez.



Para os tratamentos secos, utilizou-se coluna de PVC com tampas adaptadas para entrada do gás por baixo e saída por cima. Preencheu-se a coluna com 66 g do reagente neutralizante e 80 g de recheio inerte de cerâmica. Neste caso, o recheio serviu para evitar a compactação do sólido devido sua baixa granulometria. Para impedir que o sólido fosse carregado para fora da coluna, colocou-se algodão em ambas as pontas. Um exemplo montado do sistema por via seca pode ser visto na figura 7.

Figura 7. Sistema de tratamento químico por via seca. A – Entrada do efluente bruto. B – Coluna de adsorção química. C – Saída do efluente tratado. D – Coleta do gás tratado na *bag*.

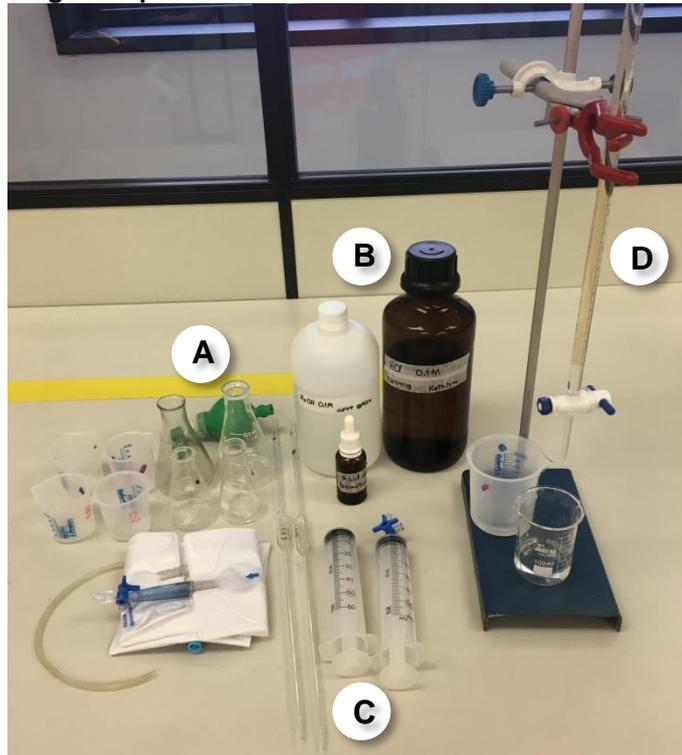


A coleta do gás tratado em todos os sistemas foi feita em coletor de plástico com sistema fechado, chamado de *bag*. A análise de eficiência do tratamento está descrita na seção 4.3.

4.3 Determinação da acidez do efluente

As análises quanto ao teor ácido no efluente bruto e no tratado foram feitas por procedimento baseado no método conhecido como “AlfaKit”, muito utilizado para análises em biogás. Nesse sentido, foi empregada uma seringa de plástico com 60 mL de capacidade como recipiente de análise, a fim de facilitar a manipulação do gás. Foi utilizado 20 mL de uma solução de NaOH 0,1 M, padronizado conforme procedimento descrito por Baccan (2001), com padrão primário de biftalato de sódio seco em estufa a 110 °C por 2 h, e 40 mL do gás a ser analisado. Foi adicionado um indicador ácido-base para que se observasse caso a reação chegasse ao ponto de viragem. Então, foi feita a vigorosa agitação por 3 minutos com intuito de promover o contato íntimo entre o gás e a solução. A seguir foi pipetado, com pipeta volumétrica, 10 mL da solução final e feita a titulação com solução de HCl 0,1 M padronizado como titulante. Os materiais usados nesta determinação podem ser vistos na figura 8.

Figura 8. Materiais usados na determinação da acidez do efluente. A – Vidrarias. B – Soluções para titulação. C – Seringas de plástico. D – Bureta.



4.3.1 Determinação da eficiência do tratamento químico

Foi determinada a eficiência do tratamento ao comparar o teor ácido, descrito na seção anterior, do gás bruto e do tratado. As eficiências dos tratamentos foram expressas em porcentagem de remoção de acidez.

4.4 Cultivo de microalgas

A cepa de microalgas existente no laboratório é majoritariamente formada por células de *Chlorella*, e é proveniente de outro projeto da equipe de pesquisa do LAPREBB. Para dar início e manutenção ao cultivo das microalgas, utilizou-se meio CHU (CHU, 1942) que foi preparado de acordo com a norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12648:2004. Esse meio

contém os nutrientes necessários para o cultivo de algas verdes em escala laboratorial. Estão descritos na tabela 3 os componentes de cada solução estoque, bem como a massa necessária para preparação de 1 L das mesmas.

Tabela 3. Reagentes para a preparação de 1 L de cada solução estoque que compõe o meio CHU.

Solução	Reagente	Massa (g)
1	Nitrato de sódio	2,50
2	Cloreto de cálcio dihidratado	0,25
3	Sulfato de magnésio heptahidratado	0,75
4	Fosfato de potássio dibásico	0,75
5	Fosfato de potássio monobásico	1,75
6	Cloreto de sódio	0,25
7	EDTA	5,00
	Hidróxido de potássio	3,10
8	Sulfato ferroso heptahidratado	0,79
9	Ácido bórico	1,14
	Sulfato de zinco heptahidratado	$8,82 \times 10^{-3}$
	Cloreto de manganês tetrahidratado	$1,44 \times 10^{-3}$
	Óxido de molibdênio	$7,10 \times 10^{-4}$
10	Sulfato de cobre pentahidratado	$1,57 \times 10^{-3}$
	Nitrato de cobalto hexahidratado	$4,90 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de CHU, 1942; KNEE; LOPES, 2004.

Na tabela 4 estão apresentados os volumes de cada solução citada anteriormente que devem ser misturados para formar o meio CHU e dar início um cultivo de 500 mL, que feito em frasco Erlenmeyer de 1 L. Essas proporções foram seguidas ao realizar a manutenção do cultivo.

Tabela 4. Volumes necessários para preparo de 500 mL de meio CHU.

Solução	Volume (mL)
1	5,00
2	5,00
3	5,00

4	5,00
5	5,00
6	5,00
7	0,50
8	0,50
9	0,50
10	0,05

Fonte: **Adaptado de CHU, 1942; KNEE; LOPES, 2004.**

As microalgas necessitam, além de água e dos nutrientes do meio CHU, de uma fonte de carbono, sendo esta principalmente o dióxido de carbono. Ao considerar apenas a difusão desse gás da superfície do meio de cultura para o interior das células, essa acontece de maneira passiva e lenta, portanto torna-se necessário o bombeamento contínuo de ar, garantindo disponibilidade suficiente de CO₂ para reprodução dos organismos, acelerando a ocorrência da biofixação (LAM; LEE; MOHAMED, 2012). Foi utilizada uma bomba de aeração para aquários. Também se fez necessário o uso de iluminação, para garantir que as microalgas realizassem a fotossíntese. O cultivo foi disposto em bancada iluminada por lamparina com uma lâmpada fluorescente tubular (40 w – tipo luz do dia) acesa 24 h por dia.

Os testes do sistema biológico em laboratório não foram realizados devido à pequena quantidade de gás amostrado nos cilindros. Esta não seria suficiente para aeração por um período de tempo longo o bastante para notar-se alguma mudança significativa no cultivo.

Após o estabelecimento do cultivo, este foi replicado em outros dois. Um cultivo foi aerado com o efluente já tratado pelo sistema químico no projeto piloto, para verificar seu comportamento durante um período de sete dias. O outro cultivo foi aerado por sete dias pelo efluente bruto no sistema piloto para observar-se o comportamento das microalgas em contato direto com os gases ácidos. Foram analisados o crescimento dos cultivos através do método de contagem de células e o pH com pH-metro.

4.4.1 Contagem de células

A contagem de células foi realizada ao início e fim dos experimentos com o auxílio de uma Câmara de Neubauer (CNB) em microscópio com aumento de 400 vezes, conforme descrito por Lourenço (2006). O cálculo utilizado para determinar a concentração celular no cultivo está descrito na equação 10.

$$\frac{\text{n}^\circ \text{ de células}}{\text{mL}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ total de células contadas}}{\text{n}^\circ \text{ de quadrantes contados}} \times 10.000 \quad (10)$$

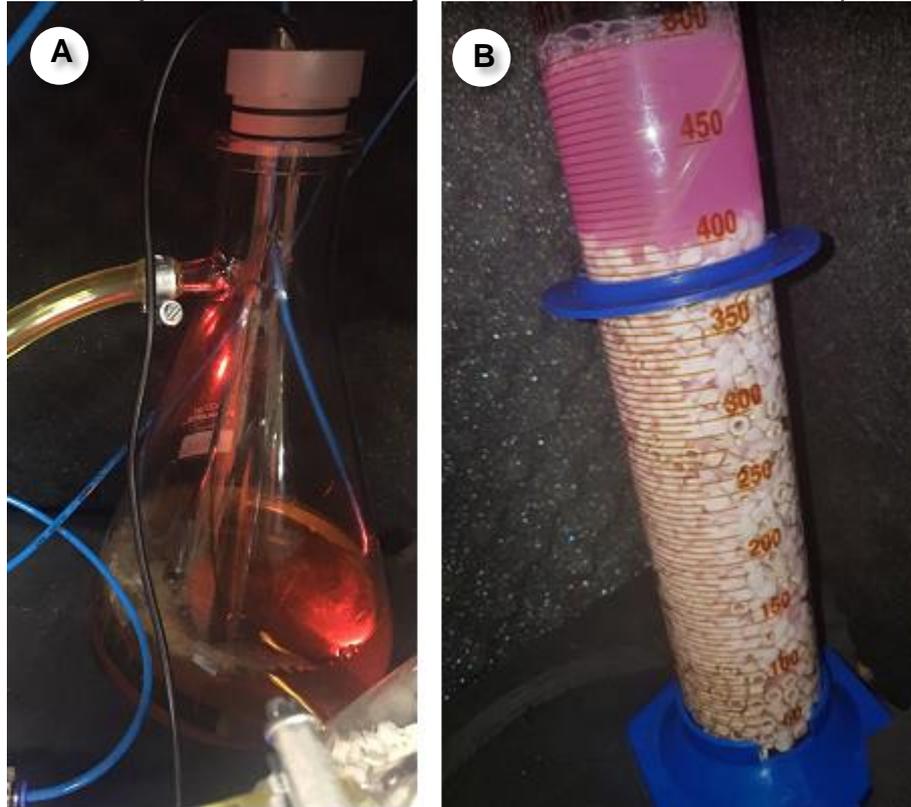
Caso o número de células seja muito expressivo (situação incontável), é necessário que se realize uma diluição do cultivo para contagem. Então, multiplique-se o valor encontrado na equação 10 pelo fator de diluição feito.

4.5 Projeto piloto

O piloto montado na linha de produção da empresa foi desenvolvido pelos professores orientadores deste trabalho juntamente com uma equipe responsável pela parte eletrônica do projeto. Consiste basicamente de uma bomba que puxa o efluente bruto da tubulação da chaminé até o sistema, um recipiente para retenção de particulados, um recipiente para solução neutralizante, conexões de entradas e saídas de gás, sensor de volume, temperatura, umidade, vazão de entrada e tempo de funcionamento. No projeto inicial do piloto, o recipiente contendo a solução neutralizante era um kitassato, no qual o caminho percorrido pelo gás no líquido era bastante curto. Assim, os resultados preliminares deste sistema identificaram nenhuma eficiência na remoção da acidez.

Com isto, ajustes precisaram ser feitos, como a mudança do recipiente para uma proveta de 500 mL e o preenchimento desta com material inerte de cerâmica, como pode ser visto na figura 9. A partir destes ajustes, o piloto ficou coerente com as condições estudadas em laboratório.

Figura 9. Ajustes no piloto. A – Recipiente usado no projeto inicial. B – Lavador de gases (Recipiente cilíndrico preenchido com solução neutralizante e material inerte).



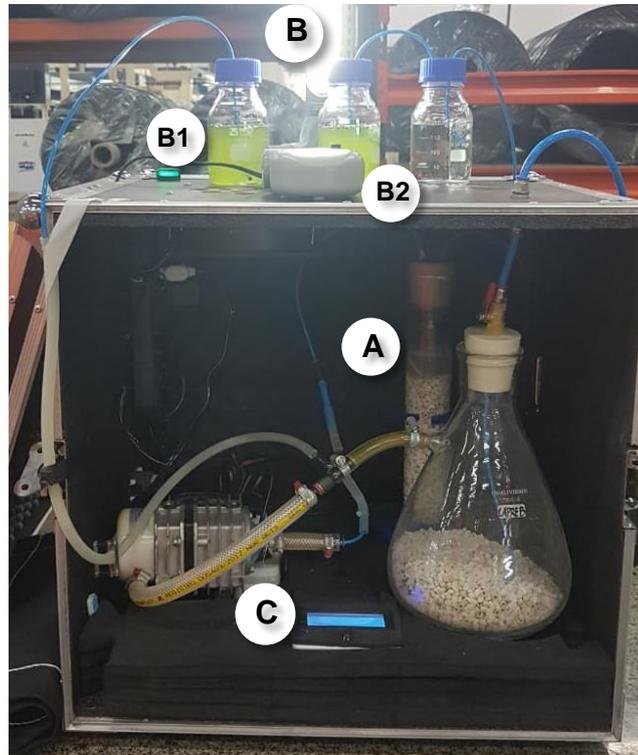
As soluções neutralizantes testadas no sistema foram hidróxido de sódio (NaOH) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, leite de cal (hidróxido de cálcio) 1% e, por sugestão da empresa, uma solução comercial denominada MAXPRINT[®] MK T-BA, que segundo o fabricante consiste em um agente alcalinizante, isento de hidróxido de amônio, usado como *buffer* alcalino no processo de estamparia em indústria têxtil, seus ingredientes são segredo industrial.

A determinação do teor de acidez e da eficiência do tratamento foi realizada de maneira análoga aos testes laboratoriais.

No piloto também foram colocadas as microalgas para o teste do tratamento biológico, devido ao maior volume de gás passando pelo sistema constantemente por mais tempo. Assim, é possível observar melhor o comportamento do cultivo em contato com o gás bruto e com o gás tratado.

O piloto de forma completa pode ser observado na figura 10.

Figura 10. Projeto piloto instalado na linha de produção da empresa. A – Tratamento químico. B – Tratamento biológico. B1 – Cultivo de microalgas aerado com efluente bruto. B2 – Cultivo de microalgas aerado com efluente tratado por tratamento químico (sistema combinado). C – Bomba e *display* de sensores.



4.6 Resíduo sólido

Foi encontrado um resíduo sólido de composição desconhecida na tubulação da chaminé do processo de laminação. Este resíduo foi investigado quanto suas características físicas, acidez, solubilidade em água.

As características físicas observadas foram cor, odor, granulometria e propriedades magnéticas.

A solubilidade foi determinada adicionando-se 5 g do resíduo em 50 mL de água deionizada e agitando a mistura por 30 minutos em agitador magnético. Com esta mistura, foi medido o pH em pH-metro calibrado. Então, filtrou-se a vácuo com papel filtro previamente pesado. O filtro com o resíduo foi seco e pesado.

Foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR), com equipamento, gentilmente cedido pela empresa Vegoor Tecnologia Aplicada, da

marca Agilent, modelo Cary 630, para identificação de possíveis substâncias orgânicas presentes neste resíduo.

Para a análise, foi feita uma pastilha com 300 mg de KBr e 10 mg do resíduo. O espectro observado foi em toda a região do infravermelho (4000 a 650 cm^{-1}). A análise pode ser vista na figura 11.

Figura 11. Análise FTIR do resíduo sólido. A – Equipamento FTIR usado na análise. B – Pastilha de KBr com o resíduo.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamentos químicos e físico-químicos

As médias dos resultados encontrados nos testes em escala laboratorial estão descritos na tabela 5. Para análise destes, é preciso levar em consideração que em cada amostragem tem-se um efluente com teor ácido diferente devido à quantidade de gases liberados no processo que depende do volume de produção da indústria no momento da amostragem. Todos os testes foram feitos pelo menos em triplicata.

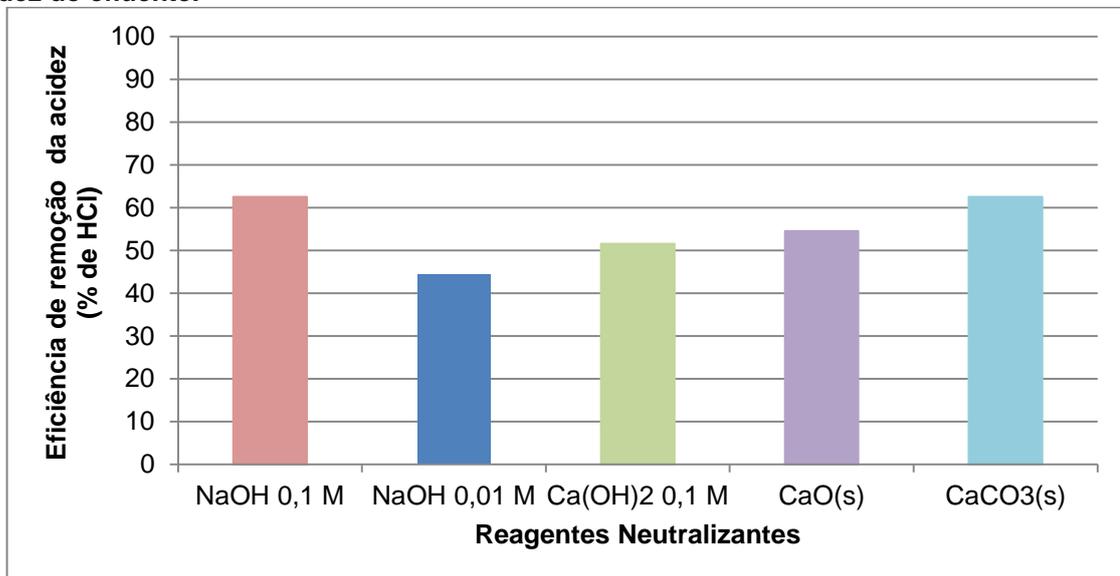
Tabela 5. Resultados dos testes em escala laboratorial para os tratamentos químicos por via úmida e seca. (Continua)

Parâmetros	TRATAMENTOS					
	Água deionizada	NaOH 0,1 M	NaOH 0,01 M	Ca(OH) ₂ 0,1 M	CaO	Ca(CO) ₃
pH do Efluente Bruto	2,82	2,88 ± 0,08	3,82 ± 0,06	2,86 ± 0,08	2,86 ± 0,08	2,88 ± 0,08
Concentração de ácido no gás antes do tratamento (expresso em molHCl·L ⁻¹)	1,50 x 10 ⁻³	(1,33 ± 0,24) x 10 ⁻³	(1,00 ± 0,24) x 10 ⁻⁴	(1,38 ± 0,22) x 10 ⁻³	(1,38 ± 0,22) x 10 ⁻³	(1,33 ± 0,24) x 10 ⁻³
Concentração de ácido no gás após tratamento (expresso em molHCl·L ⁻¹)	1,50 x 10 ⁻³	(5,00 ± 0,41) x 10 ⁻⁴	(5,00 ± 0,24) x 10 ⁻⁵	(6,67 ± 0,24) x 10 ⁻⁴	(6,25 ± 0,22) x 10 ⁻⁴	5,00 x 10 ⁻⁴
pH do efluente tratado	2,82	3,30 ± 0,15	4,18	3,18 ± 0,14	3,20 ± 0,14	3,30

Porcentagem de remoção da acidez %	0	62,50	44,44	51,51	54,55	62,50
------------------------------------	---	-------	-------	-------	-------	-------

A figura 12 apresenta um gráfico de comparação da eficiência dos sistemas estudados quanto à remoção da acidez, expressa em porcentagem de remoção de HCl.

Figura 12. Gráfico de comparação da eficiência dos sistemas estudados quanto a remoção da acidez do efluente.



Os sistemas químicos apresentaram remoções do teor ácido previsíveis se considerarmos que as reações esperadas são espontâneas e exotérmicas. Todavia, o pH do efluente tratado ainda é bastante baixo. Os parâmetros que não permitiram uma remoção completa da acidez podem ter sido: o controle do fluxo, o tamanho da bolha, pois admitindo-se que as reações químicas gás-líquido ocorram na interface formada entre o gás e o líquido na superfície da bolha e que as reações que ocorrem no interior da bolha são por difusão molecular (SOUZA, 1997) seu formato e tamanho influenciam na reação, e o caminho percorrido pelo gás no sistema, que precisa ser suficiente para que o tempo de residência do gás na solução seja o bastante para que reação ocorra, porém não

pode ser grande demais, pois a pressão do gás no cilindro não é suficiente para vencer a resistência criada pelo líquido.

Entre as bases estudadas, o hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ teve ligeiramente melhor desempenho que o hidróxido de cálcio de mesma concentração. Porém, a compra deste reagente químico é controlada pela Polícia Federal conforme a Lei nº 10.357 de 27 de dezembro de 2001, estando presente no Anexo I da Portaria nº 240, de 12 de março de 2019 (BRASIL, 2001; MINISTÉRIO DA JUSTIÇA E SEGURANÇA PÚBLICA, 2019). Portanto, seu uso em escala industrial fica comprometido, enquanto o hidróxido de cálcio é um composto relativamente barato, de fácil obtenção no mercado e não apresenta tantos perigos a saúde do manipulador.

Observando-se o gráfico na figura 12 e comparando-se os resultados entre sistemas de absorção e adsorção, pode-se observar que ambos tiveram remoções semelhantes. Entretanto, em laboratório, constatou-se que a manipulação do sistema por via úmida é mais simples do que por via seca, devido principalmente à baixa granulometria dos sólidos usados. Além disso, na indústria estudada tem-se implantado um sistema de tratamento de efluente líquido bastante eficiente, o que facilita o tratamento da solução neutralizante líquida. No tratamento de efluente da empresa, faz-se um peneiramento estático, seguido de estabilização da carga iônica em um tanque de equalização, então é feita a coagulação, flotação, filtração com carvão ativado e então o despejo do efluente na linha coletora. O lodo deste processo passa por uma secagem, parte é disposto em aterro sanitário e parte que possui derivados de hidrocarbonetos segue para a blendagem, onde é utilizado na produção de areia em mistura com brita.

5.2 Projeto piloto

No piloto, a vazão de gás entrando no sistema é de $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Isso representa uma vazão muito maior do que aplicada nos testes em laboratório. Deve-se levar em consideração que os parâmetros utilizados nos testes laboratoriais foram baseados na coleta e quantidade de gás amostrado nos cilindros e não necessariamente na realidade da produção de gás na fábrica. Portanto, pode-se

presumir que não seja possível atingir o mesmo controle e a mesma vazão, devido ao volume de gás produzido e à necessidade de tratar mais gás em menos tempo. Todavia, os resultados mostram que este aumento na vazão não foi um interferente negativo. As médias dos resultados encontrados estão descritas na tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos testes no projeto piloto com diferentes reagentes neutralizantes.

Parâmetros	TRATAMENTOS	
	NaOH 0,01 M	MK T-BA
pH do Efluente Bruto	2,76 ± 0,06	2,70 ± 0,06
Concentração de ácido no gás antes do tratamento (expresso em molHCl·L ⁻¹)	(1,75 ± 0,25) x 10 ⁻³	(2,00 ± 0,25) x 10 ⁻³
Concentração de ácido no gás após tratamento (expresso em molHCl·L ⁻¹)	(1,12 ± 0,12) x 10 ⁻³	(8,33 ± 0,12) x 10 ⁻⁴
pH do efluente tratado	2,95 ± 0,05	3,08 ± 0,06
Porcentagem de remoção da acidez %	35,7	58,4

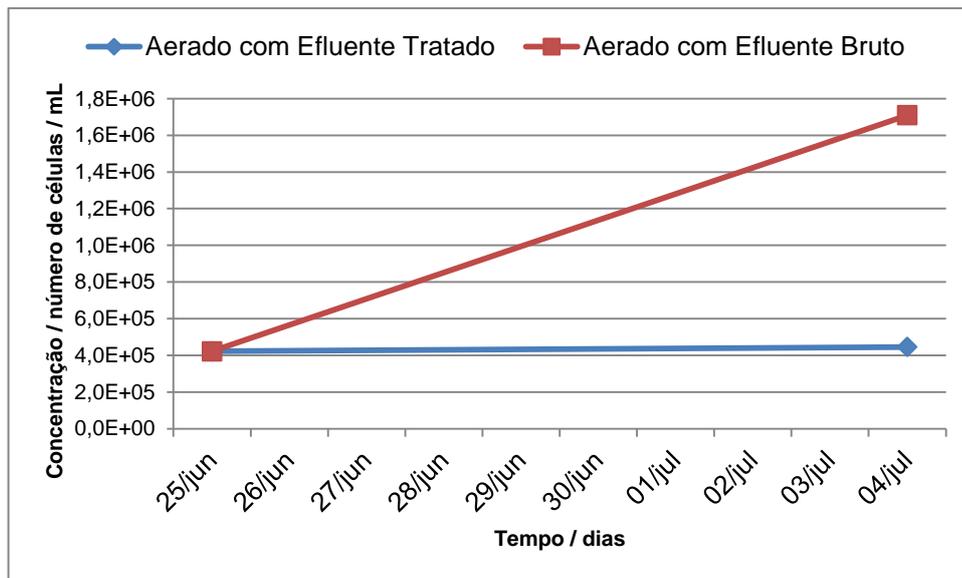
Pode-se observar que a solução comercial MK T-BA teve o melhor desempenho em comparação com a outra base estudada no piloto. Outra vantagem é que além de ser uma solução tampão, pode ser adquirida pronta e foi desenvolvida justamente para indústria têxtil, portanto, dispensa-se a necessidade de preparo, facilitando o manuseio industrial.

Portanto, na próxima fase do projeto, será comparada a eficiência de neutralização do leite de cal com a solução comercial MK T-BA para que seja definido reagente neutralizante a ser usado no decorrer do projeto.

5.3 Tratamento biológico

Os testes com o sistema biológico foram realizados no projeto piloto (figura 10). Os resultados podem ser observados na figura 13.

Figura 13. Gráfico de crescimento das microalgas aeradas com efluente bruto e tratado.



É importante ressaltar que o sistema biológico foi testado em paralelo a um teste do tratamento químico realizado com uma solução de hidróxido de cálcio no piloto. Neste teste, ocorreu o entupimento da entrada de gás na solução neutralizante, o que cessou a aeração do cultivo alimentado com o efluente tratado. Seu baixo crescimento pode ser devido a este motivo.

Observa-se que as microalgas tiveram um alto crescimento quando aeradas com o efluente bruto, mesmo este sendo tão ácido, aumentando de $4,22 \times 10^5$ para $1,17 \times 10^6$ células·mL⁻¹. Isso pode ser devido à quantidade de CO₂ presente no efluente ser maior do que no ar atmosférico. Também, como visto por Trevisan e seus colaboradores (2013), ao produzirem biomassa, as microalgas retiram do meio os compostos de carbono que o acidificam, aumentando assim naturalmente o pH do cultivo, porém este é prejudicial para seu crescimento. Portanto, ao aerar-se o cultivo com um gás rico em compostos de carbono e ácido, o pH pode manter-se ótimo por mais tempo, favorecendo, assim, o crescimento. A figura 14 mostra uma fotografia do cultivo. Pode-se perceber que este se tornou uma mistura de espécies, com predominância de *Scenedesmus sp.* Diversos fatores podem ter levado ao aumento da população de *Scenedesmus sp.*, dentre eles temperatura, luminosidade, disponibilidade de nutrientes, entre outros. Sabe-se que estas microalgas apresentam capacidade de resistir às severas variações ambientais (XIN et al., 2011).

Figura 14. Cultivo aerado com efluente bruto. Microscopia com aumento de 400 vezes.



O cultivo aerado com o efluente tratado (após solução neutralizante) manteve-se quase que constante, crescendo de $4,22 \times 10^5$ para $4,45 \times 10^5$ células·mL⁻¹.

5.4 Resíduo Sólido

Segundo Fung (2002), os particulados liberados no processo de laminação de tecido automotivo são em sua maioria fuligem de carbono em diferentes tamanhos de partículas. As mais prejudiciais são as que têm um diâmetro menor do que 10 μm , pois não se depositam com facilidade permanecendo no ar por mais tempo e são mais facilmente aspiradas pelos seres humanos.

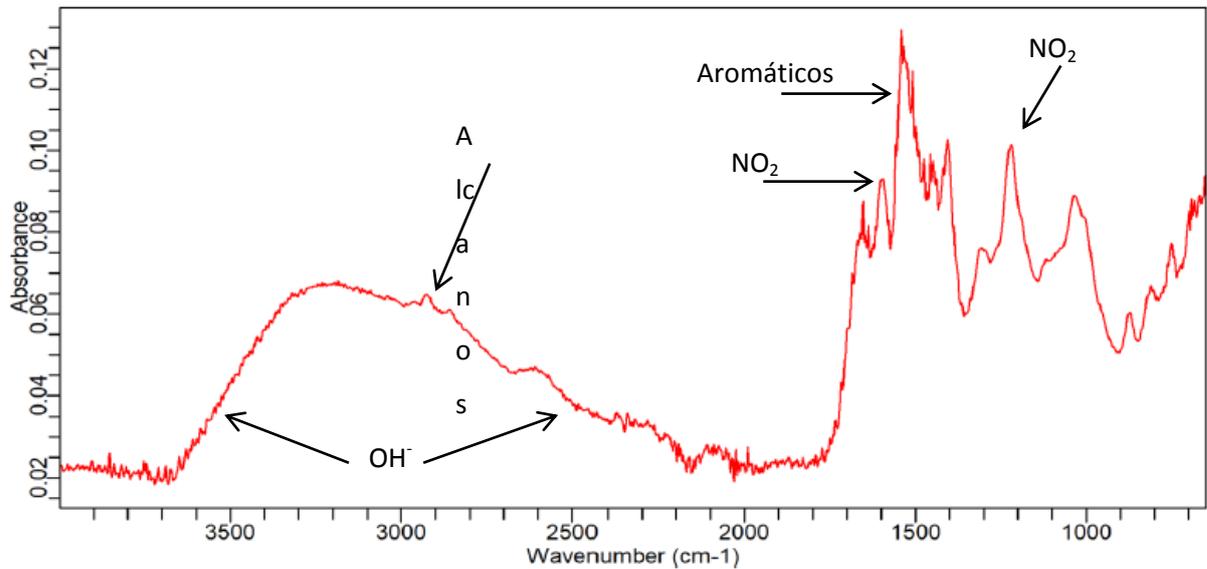
O resíduo sólido de composição desconhecida encontrado na tubulação da chaminé do processo de laminação apresenta características como coloração marrom avermelhada como pode ser visto na figura 15, odor pungente, granulometria $> 45 \mu\text{m}$, solubilidade a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de aproximadamente $1,67 \text{ g}/100 \text{ mL}$ de água, pH 1,61 e não apresenta magnetismo.

Figura 15. Amostra de resíduo sólido de composição desconhecida coletada na tubulação da chaminé do processo de laminação.



Na tentativa de entender melhor este resíduo, foi feita a análise de FTIR em toda a região do infravermelho ($4000 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$). O espectro encontrado pode ser visto na figura 16.

Figura 16. Espectro no infravermelho (FTIR) do resíduo sólido desconhecido.



Acredita-se que este resíduo seja uma mistura de diversos compostos, portanto não é possível a confirmação de sua composição apenas através desta técnica, porém no espectro pode-se identificar bandas características de aromáticos (1500 cm^{-1}), de NO_2 (1560 cm^{-1} e 1350 cm^{-1}), de hidroxilas de quelatos (hidrogênio intramolecular com $\text{C}=\text{O}$ e NO_2) (banda larga e fraca 3200 a 2500 cm^{-1}), alcanos ($2820 - 2720\text{ cm}^{-1}$), entre outros. Entretanto, não foi possível identificar qual substância justificaria a acidez do resíduo.

No projeto piloto, tem-se um caminho bastante longo percorrido pelo gás através da conexão entre a chaminé e a bomba de sucção, portanto não se observa deposição deste material no kitassato preenchido com material poroso com a intenção de reter partículas (figura 10). Portanto, as soluções neutralizantes e o cultivo de microalgas não sofrem ação deste resíduo. Entretanto, futuramente ao dimensionar-se o tratamento em escala industrial, será preciso considerar que caso este resíduo seja carregado para dentro do sistema, ele acelerará a saturação da solução do lavador de gás, devido a sua acidez.

6 CONCLUSÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de tratamentos de efluentes são de suma importância, tanto para o ambiente quanto para a saúde humana. Neste sentido, buscou-se estudar formas de tratamento para um resíduo pouco conhecido como o efluente gasoso do processo de laminação de tecidos automotivos.

As condições de amostragem e de testes laboratoriais não foram as ideais, principalmente no quesito controle do processo. Entretanto, obtiveram-se neste estudo resultados satisfatórios. Nos tratamentos químicos, tanto por adsorção quanto absorção, foi possível observar a remoção da acidez em até 62,5%.

Ressalta-se que o projeto, no qual este trabalho está inserido, ainda está em andamento e que parâmetros do piloto serão ajustados. É preciso que se tenha melhor controle da vazão de entrada do gás no sistema e maior tempo de contato do efluente com a solução neutralizante, para que assim seja possível obter-se remoção máxima da acidez. Sugere-se que a altura da coluna do lavador de gases seja aumentada.

Nas análises preliminares, as microalgas mostraram-se favoráveis a condição na qual foram aeradas com o efluente bruto. Essas são organismos resistentes e que podem ser utilizados em diversos processos de tratamento devido a sua capacidade de realizar fotossíntese e remover matéria orgânica. Seu resíduo, conhecido como biomassa, pode ser utilizado de diversas maneiras para obtenção de subprodutos de interesse econômico e ambiental. Sendo assim, o sistema biológico deve ser ampliado para escala piloto nas próximas fases do projeto. É necessário que este sistema biológico seja estudado quanto a sua capacidade de remoção dos gases ácidos do efluente. Outros parâmetros, além da acidez, que podem ser analisados são o teor de CO₂ de entrada e saída do sistema, a produção de biomassa e o ciclo de vida do cultivo sendo aerado pelo efluente bruto em comparação com o ar atmosférico.

O resíduo sólido encontrado precisa ser estudado de forma mais aprofundada, principalmente quanto a sua influência no tratamento do efluente gasoso, bem como sua remoção e destinação final.

O incentivo à pesquisa científica partindo de grandes empresas, como neste trabalho, é de extrema relevância para o meio acadêmico. Aliando isto a busca

por melhorias em questões ambientais, têm-se tecnologias que podem de fato ser aplicadas para minimizar impactos em situações reais.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro, 2004.

BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos de. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª ed, Editora Edgar Blucher, 2001.

BAL, M.; REDDY, T. T.; MEIKAP, B. C. Removal of HCl gas from off gases using self-priming venturi scrubber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 364, p. 406–418, 2018.

BRASIL. LEI Nº 10.357, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/LEIS_2001/L10357.htm>. Acesso em: 20 jun. 2019.

BREF - **Best Available Technologies (BAT)** Reference documents. “Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration”. European Commission, 2006.

BUEKENS, A.; HUANG, H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 62, n. 1, p. 1–33, 1998.

CARDOSO, A. S. et al. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociência**, v. 9, n. 4, p. 542–549, 2011.

CASAGRANDE, G. **Tratamento químico integrado à fixação de CO₂ em microalgas na remoção de contaminantes de biogás de aterro sanitário**. (Dissertação) Mestre em Ciências Ambientais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

CETESB - Companhia. Ambiental do Estado de São Paulo, (2012). “Monóxido de Carbono”. **Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental**. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/monoxido_de_carbono.pdf>. Acesso em: 1 nov. 2018.

CETESB - Companhia. Ambiental do Estado de São Paulo. Norma Técnica E17.010. **Aparelho Orsat para análise de gases de combustão: especificação**. 7 p. 1990.

CETESB - Companhia. Ambiental do Estado de São Paulo. Norma Técnica L9.210. **Análise dos gases de combustão através do aparelho Orsat: método de ensaio**. 5 p. 1990.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, p. 12, 2007.

CHU, S. P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. **Journal of Ecology**, v.30, n. 2, p. 284–325, ago. 1942.

COLTURATO, L. F. D. B. et al. Avaliação de lavador de gases do tipo Venturi, operando com solução de hidróxido de sódio, para dessulfuração de biogás com altas concentrações de H₂S. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 65–76, 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 03**. 1990.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 436**. 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 382**. 2006. Disponível em: <<http://portal.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2017/06/Resolucao-CONAMA-No382.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

COSTA, T. L. **Características Físicas e Físico-Químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Universidade Federal Campina Grande. Campina Grande-Paraíba, p. 113. 2006.

DAL POZZO, A. et al. Comparison of alternative flue gas dry treatment technologies in waste-to-energy processes. **Waste Management**, v. 51, p. 81–90, 2016.

DAL POZZO, A. et al. Hydrogen Chloride Removal from Flue Gas by Low-Temperature Reaction with Calcium Hydroxide. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 747–756, 2018.

DIAS, J. W. C. **ORSAT: Manual de procedimentos de amostragem**. **ENERGÉTICA Qualidade do Ar**. 2012. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/Manual_Orsat_Rev_00.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2018.

DZUMAN, M. J. **Efeito da Reciclagem Repetida do Meio de Cultivo da Microalga *Scenedesmus sp.* para a Produção de Biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2013.

FRANCIS, W.; PETERS, M.C. **Fuels and Fuel Technology.** [S.l.]: Londres, 1980.

FUNG, W. **Coated and Laminated Textiles.** The Textile Institute. Cambridge, 2002.

FURTADO, S. G. **Análise do sistema de tratamento de efluentes gasosos de uma Central de Valorização Energética de Resíduos Sólidos Urbanos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2014.

HAKOO, A. Coated and laminated textile fabrics. **Textile School.** 2018. Disponível em: <<https://www.textileschool.com/3152/coated-and-laminated-textile-fabrics>>. Acesso em: 28 out. 2018.

KNIE, J.; LOPES, E. **Testes ecotoxicológicos; métodos, técnicas e aplicações** 20.ed. Florianópolis: fatma/gtz, 2004.

KURELLA, S.; BALLA, M.; BHUKYA, P. K. Scrubbing of HCl Gas from Synthesis Gas in a Multistage Dual-Flow Sieve Plate Wet Scrubber by Alkaline Solution. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 06, n. 05, 2015.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.10, n.0, p. 456–469, ago. 2012.

LIDE, R. D. **Handbook of Chemistry and Physics.** 87 th. Edition, 2006-2007

LOURENÇO, S. de O. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações.** [S.l.]: Rima, 2006.

MATSUDA, H. et al. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 2, p. 545–552, 2005.

MEDEIROS, S. F. B. **Química Ambiental**. 3 ed. 122 p. Recife, 2005.

MINISTÉRIO DA JUSTIÇA E SEGURANÇA PÚBLICA. PORTARIA Nº 240 DE 14 DE MARÇO DE 2019. Disponível em: <<http://www.pf.gov.br/servicos-pf/produtos-quimicos/legislacao/portaria-240.pdf/view>>. Acesso em: 20 jun. 2019.

PLENS, A. C. O.; MONARO, D. L. G.; COUTINHO, A. R. Adsorption of SO_x and NO_x in activated viscose fibers. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 87, p. 1–13, 2018.

RODRIGUES, L. H. R. **Avaliação da sensibilidade de *Raphidocelis subcapitata* (Chlorococcales, Chlorophyta) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria**. 2002, 96 fl. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. **RESOLUÇÃO Nº 016/2014**. p. 1–104, Paraná, 2014.

SINGHA, K. A Review on Coating and Lamination in Textiles: Processes and Applications. **American Journal of Polymer Science**, v. 2, n. 3, p. 39–49, 2012.

SÖDERBAUM, E. Requirements for automotive textiles - a carproducer's view. **Textile Advances in the Automotive Industry**, p. 3–16, 2008.

SOUZA, A. L. de. **Transferência de Massa com Reação Química em processos de borbulhamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, dez. 1997.

STEGMAIER, T. et al. Woven and knitted fabrics used in automotive interiors. **Textile Advances in the Automotive Industry**, p. 43–62, 2008.

SUN, Z. et al. Experimental study of HCl capture using CaO sorbents: Activation, deactivation, reactivation, and ionic transfer mechanism. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 6034–6043, 2011.

TAKAGI, M.; YOSHIDA, T. Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cells. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 3, p. 223-226, 2006.

TING, C. H.; CHEN, H. H.; YEN, C. C. A PID ratio control for removal of HCl / SO₂ in flue gas from refuse municipal incinerators. **Control Engineering Practice**, v. 16, n. 3, p. 286–293, 2008.

TREVISAN, E. et al. **Avaliação do pH em cultivo de microalga *Chlorella vulgaris***. In: ENCONTRO NACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 8., Maringá. *Anais...* Maringá: CESUMAR, p. 2–6, 2013.

U.S. Environmental Protection Agency. **Health Assessment Document for Chlorine and Hydrogen Chloride CASRN 7647-01-0**. Office of Health and Environmental Assessment. Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC, 1995.

XIN, L.; HONG-YING, H.; YU-PING, Z. (2011). Growth and lipid accumulation properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. under different cultivation temperature. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3098–3102.

WEY, M. Y. et al. Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 406–415, 2008.

ZHANG, X. **Microalgae removal of CO₂ from flue gas**. IEA Clean Coal Centre. Londres, Inglaterra, 2015.