

# MÉTODOS DE REDUÇÃO E CONTROLE DE EMISSÕES DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM CALDEIRAS

*Juliana Queiroz Albarelli, Diego Tresinari dos Santos, Silvio Silvério da Silva*

Universidade de São Paulo (USP)/ Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Estrada Municipal do Campinho s/n, Lorena-SP, 12602-810, [jualbarelli@yahoo.com.br](mailto:jualbarelli@yahoo.com.br) & [diego\\_tresinari@yahoo.com.br](mailto:diego_tresinari@yahoo.com.br)

**Resumo** - As caldeiras são consideradas parte fundamental de grande parte das indústrias químicas, agindo como os fornecedores de energia térmica, possibilitando desta forma reações químicas que necessitam de energia, aquecimento de tubulação para prevenção de encrustamentos, entre outros benefícios. Para geração de vapor a partir de caldeiras é necessário a queima de combustíveis fósseis, atualmente os combustíveis predominantes são hidrocarbonetos leves como gás natural e GLP, devido ao baixo custo e taxas de emissões razoáveis. Os principais poluentes oriundos deste processo de combustão são: óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de carbono e material particulado. Atento ao fato destes poluentes causarem inúmeros problemas ao meio ambiente e a sociedade o CONAMA, no ano passado, criou novos limites de emissões de poluentes como os óxidos de enxofre e nitrogênio. Devido aos diferentes mecanismos de formação dos óxidos de nitrogênio em caldeiras que utilizam hidrocarbonetos leves o seu controle é um dos maiores problemas. Deste modo o presente trabalho visa contribuir, através de um estudo bibliográfico, para a divulgação dos mecanismos atuais de redução e controle deste poluente.

**Palavras-chave:** poluição atmosférica, formação de  $\text{NO}_x$ , redução e controle de  $\text{NO}_x$ , caldeiras industriais.

**Área do Conhecimento:** ENGENHARIA QUÍMICA

## Introdução

Uma operação bastante comum na indústria é a geração de vapor. Muitos processos químicos dependem diretamente de calor para acontecerem, portanto a geração contínua de vapor se faz necessária. O método mais comum de produzir vapor é pelo super aquecimento da água em caldeiras que em sua grande maioria utilizam como combustível hidrocarbonetos leves de grande poder calorífico como o gás natural e o GLP. A queima destes gases gera poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), gás carbônico em excesso ( $\text{CO}_2$ ), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e material particulado.

Este tipo de poluição pode causar diversos tipos de doenças respiratórias decorrentes da diminuição da qualidade do ar, além de inúmeros fenômenos prejudiciais ao meio ambiente e conseqüentemente a sociedade como chuvas ácidas, efeito estufa, o *smog* fotoquímico, entre outros, provocando a degradação dos ecossistemas.

Considerando a necessidade de se estabelecer uma base de referência nacional sobre limites de emissão de poluentes atmosféricos, visando controlar excessos que possam causar problemas ao meio ambiente o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em Dezembro de 2006 publicou uma nova resolução estabelecendo novos limites de emissões que devem ser obedecidos em processos industriais e

equipamentos (caldeiras, dentre outros), porém tal nova resolução somente se aplica a novos projetos.

Portanto, o controle destes poluentes atmosféricos mencionados anteriormente faz-se necessário. Dentre todos os poluentes gerados em caldeiras, os óxidos de nitrogênio se apresentam como um dos maiores problemas, pois além do  $\text{NO}_x$  ser proveniente dos combustíveis fósseis, este também pode ser formado pela oxidação do nitrogênio do ar em elevadas temperaturas. Segundo Cônsul et al. (2004) as emissões de  $\text{NO}_x$  no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano, provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano de fontes antropogênicas oriundas principalmente dos processos de combustão (6 milhões nos Estados Unidos).

Portanto este estudo bibliográfico tem por objetivo a divulgação dos métodos de redução e controle de  $\text{NO}_x$  em caldeiras convencionais, bem como demonstrar a importância da necessidade de redução e controle deste poluente para o meio ambiente e a sociedade.

## Desenvolvimento

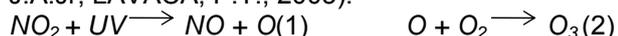
Neste estudo bibliográfico serão apresentados: os principais impactos causados pela emissão de  $\text{NO}_x$  aos seres vivos, os mecanismos básicos de formação deste poluente e, por final, os métodos de redução e controle de emissão de  $\text{NO}_x$  em

caldeiras que utilizam hidrocarbonetos leves como combustível.

### O problema

Os óxidos de nitrogênio, uma vez lançados na atmosfera em grandes concentrações, acarretam diversos malefícios tanto para a saúde da população quanto para o meio ambiente. O  $\text{NO}_x$  ao entrar em contato com o vapor d'água, forma o ácido nítrico que juntamente com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado pela emissão de  $\text{SO}_2$  no processo de queima, irá provocar a chuva ácida. O aumento da acidez no solo e nas águas podem causar sérios danos a animais, vegetais e seres humanos. Outro problema muito comum nas grandes cidades é o *Smog* fotoquímico, uma névoa marrom que se concentra próximo ao solo, composto de uma mistura química de diferentes tipos de poluentes entre eles os óxidos de nitrogênio.

Além destes fenômenos, a ação dos raios ultravioletas de origem solar sobre o  $\text{NO}_2$  liberado no meio ambiente ocasiona transformações fotoquímicas que levam à formação do ozônio ( $\text{O}_3$ ), identificados nas reações (CARVALHO, J.A.Jr, LAVACA, P.T., 2003).



A presença de ozônio no nível do solo apresenta-se como um risco para a saúde humana, provocando problemas como tosse e diminuição da capacidade pulmonar. Um efeito específico do  $\text{O}_3$  é a quebra das ligações triplas entre carbonos, existentes nos compostos orgânicos.

O  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  são responsáveis diretos por edemas pulmonares, uma vez solúveis em gorduras, penetram profundamente nos alvéolos pulmonares, provocando a desnaturação de proteínas e tornando porosas as paredes dos pulmões. Assim, o pulmão vai lentamente acumulando líquido e o estágio final é a morte por asfixia (LOPES, 2000). Os óxidos de nitrogênio podem causar também doenças como a metaemoglobina, já que quando inalado estes óxidos podem se ligar às hemoglobinas do sangue fazendo com que esta perca a capacidade de se ligar ao oxigênio.

Nos tecidos animais e vegetais, o  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$ , quando em concentrações significativas, diminuem a permeabilidade das membranas celulares bloqueando a troca gasosa das células, ou em casos de altíssimas concentrações podem até ocasionar a destruição dos seus tecidos.

Por fim, a presença de  $\text{NO}_x$  no interior das células acarreta formação de nitrito, que possui atividade metagênica e altera as características hereditárias (CARVALHO, J.A.Jr, LAVACA, P.T., 2003).

Com base neste cenário preocupante o CONAMA estabeleceu em Dezembro de 2006 novos limites de emissões atmosféricas regulamentando a quantidade máxima de  $\text{NO}_x$

que pode ser emitida, considerando fatores como saturação da área, tipo de fonte de emissão, entre outros.

### A origem

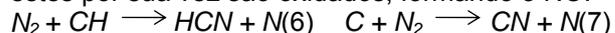
Entre os óxidos formados durante o processo de combustão, o mais encontrado é o óxido de nitrogênio (NO). Esse óxido pode ser obtido no processo de combustão por três caminhos: reação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas, formando o NO térmico; reação de radicais hidrocarbônicos livres com a molécula de nitrogênio, formando o NO prompt (NO rápido); e pela reação do nitrogênio existente no combustível, formando o NO combustível. Dependendo das condições em que a combustão ocorre, existe o predomínio de um dos tipos de mecanismos mencionados.

As principais reações de formação do NO térmico são apresentadas abaixo, segundo modelo proposto por Zeldovich:



A formação de NO térmico aumenta com a temperatura e com o tempo de exposição. O aumento de temperatura contribui com a energia que acelera a reação de dissociação, exigindo menor tempo de exposição para que ela ocorra. Isso significa que, para uma dada mistura, existe uma temperatura na qual o tempo de exposição não é mais significativo no aumento de NO térmico, devido ao fato de o processo de formação de NO ter atingido o equilíbrio químico. Lefebvre (1995) cita que os pontos-chave relativos à formação de NO térmico podem ser resumidos da seguinte forma: a) a formação do NO térmico é controlada pela temperatura de chama; b) pequena quantidade de NO térmico é formada com temperaturas abaixo de 1.850 K; c) para relações de combustão com mistura pobre (relação combustível/ar < 0,5), o NO formado independe do tempo de residência.

O termo prompt NO ou NO rápido foi apresentado por Fenimore (CHIGIER, 1981), que o caracterizou pelo rápido aparecimento de NO na frente de chama, envolvendo mecanismo cinéticos que não são completamente compreendidos. Uma explicação para a obtenção do NO prompt é baseada na reação do nitrogênio com radicais hidrocarbônicos (CH, C, etc), existentes na frente de chama. Conforme Lefebvre (1995), a reação inicial para a formação do NO prompt é iniciada a partir da formação do HCN, representada pelas equações 6 e 7, ocorrendo reações intermediárias, que formam compostos como CN, NCO, HNCO; estes por sua vez são oxidados, formando o NO.



Algumas características com relação ao NO prompt são apresentadas por Chigier (1981): a) a absoluta dependência da presença de

hidrocarbonos ativos; b) a relativa independência da temperatura, tipo de combustível ou mistura; c) quando em baixas temperaturas de chama, um tempo longo de residência promove a destruição do NO ativo formado a partir de reações desse com hidrocarbonos.

A formação do NO combustível, além de ser fortemente influenciada pela quantidade de nitrogênio presente na composição do combustível, é influenciada pela relação ar/combustível da reação de combustão. Altas concentrações de NO combustível são obtidas em reações pobres (baixas temperaturas de chama), ou seja, a temperatura exerce pouca influência. Quando a combustão ocorre a baixas temperaturas, como em reatores de leito fluidizado (750-950°C), o NO combustível é o mais predominante.

Conforme Lefebvre (1983), o mecanismo de formação do NO combustível parece seguir os seguintes critérios: a) a conversão do nitrogênio pertencente ao combustível para óxido de nitrogênio (NO) é praticamente total para condições de excesso de ar, quando operando com combustível que possui baixas concentrações de nitrogênio (menos que 0,5% em massa); b) a conversão decresce com o acréscimo da concentração de nitrogênio no combustível, especialmente para condições de mistura rica; c) a conversão aumenta vagarosamente com a elevação da temperatura de chama.

A formação de NO<sub>2</sub> próximo à chama é praticamente desprezível se comparada com o NO formado, sendo que parcela do NO<sub>2</sub> formado nessa região se converte em NO. A conversão de NO em NO<sub>2</sub>, por sua vez, ocorre nas zonas em que existe excesso de ar na câmara de combustão, o que caracteriza uma maior estabilidade do NO<sub>2</sub> a baixas temperaturas, quando comparado com o NO. Sendo assim o NO, uma vez lançado na atmosfera, rapidamente se transforma em NO<sub>2</sub>. Desta forma as taxas de emissão mássica de NO<sub>x</sub> são sempre calculadas, considerando seus dois compostos, como exclusivamente NO<sub>2</sub> (CARVALHO, J.A.Jr, LAVACA, P.T., 2003).

#### A solução

As soluções para a redução do nível de emissões de NO<sub>x</sub> em caldeiras que utilizam hidrocarbonetos leves podem ser variadas. O custo é um dos mais importantes critérios na escolha de dispositivo e técnica de controle. Em geral é possível controlar esse tipo de poluição em duas etapas do processo: durante a etapa de combustão de modo a reduzir as emissões e no momento pós queima com o tratamento dos gases de exaustão. O ideal seria combinar ambos mecanismos diminuindo significativamente a emissão deste poluente para a atmosfera.

#### Redução de emissões

O controle durante o processo de combustão é geralmente um processo mais barato de controle de emissões. No entanto, apesar da significativa redução de poluente, essa técnica pode afetar a eficiência do processo ou alterar negativamente as emissões de outros poluentes como CO e fuligem.

O controle de ar/combustível é fundamental para a redução de NO<sub>x</sub> em processos de combustão. Pequenos excessos de ar geram altas temperaturas de chama e baixos teores de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, enquanto altos valores, o contrário. O teor de NO<sub>x</sub> atinge o máximo a um excesso de ar entre 1,05 e 1,3 %. Diminuindo o excesso de ar, o NO<sub>x</sub> diminui rapidamente porque os teores de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, potenciais formadores de NO<sub>x</sub> diminuem. Com o aumento do excesso de ar o teor de NO<sub>x</sub> também diminui, devido à diminuição da temperatura da chama. Abaixo de 1500 °C a formação de NO<sub>x</sub> diminui drasticamente.

A relação típica entre o excesso de ar e a emissão de NO<sub>x</sub> e CO é apresentada na figura 1.

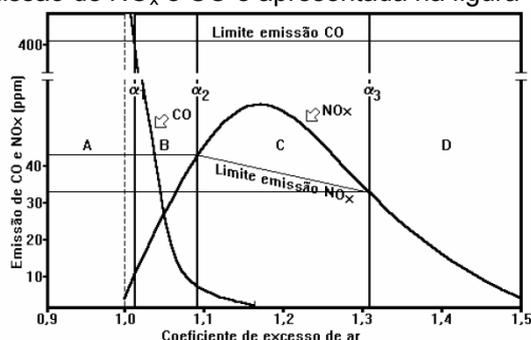


Figura 1 – Interferência do excesso de ar para geração de poluentes no processo de combustão

As curvas de emissão de NO<sub>x</sub> e CO devem ser analisadas simultaneamente, pois a diminuição de um poluente pode levar ao aumento de formação do outro.

Com base na figura 1 é possível constatar que a melhor faixa de operação de está situada entre α<sub>1</sub> e α<sub>2</sub> onde as emissões de monóxido e óxido de nitrogênio são baixas e a eficiência da caldeira não é afetada.

A combustão em multi-estágios é a técnica mais efetiva para o controle do NO<sub>x</sub> combustível, uma vez que a sua formação depende principalmente da estequiometria. A combustão em multi-estágios pode ser obtida dividindo a câmara de combustão em várias zonas, ou com um queimador de mistura rica localizada. Os queimadores de baixo NO<sub>x</sub> controlam a relação ar/combustível inicial, criando uma chama rica que retarda a formação de NO<sub>x</sub>, diminuindo a sua emissão em mais de 50 %. Injeções de ar secundário são necessárias para completar a combustão (PINHEIRO, P.C.C.; MOLINA, V.R 1995). A adição de água ou recirculação de gases também reduzem a formação de NO<sub>x</sub> térmico, devido a redução da temperatura, mas influenciam pouco na emissão de NO<sub>x</sub> combustível

A combustão catalítica de hidrocarbonetos pode minimizar a formação de  $\text{NO}_x$ . Sistemas catalíticos em desenvolvimento são capazes de reduzir a temperatura de chama de  $1800^\circ\text{C}$  para  $1300^\circ\text{C}$ , o que permitirá a redução de 200ppm deste poluente para apenas 1ppm. Otimizado o queimador e a câmara de combustão, as caldeiras atuais podem atingir rendimento de 99,8% com uma emissão de  $\text{NO}_x$  entorno de 40ppm.

#### **Tratamento dos gases**

Segundo Cohen (1996) a Redução Catalítica Seletiva (RCS) é uma forma promissora de tratamento dos gases de combustão na saída da chaminé, uma vez que é possível se atingir níveis extremamente baixos de emissões de  $\text{NO}_x$  (inferiores a 10ppm). Trata-se de um processo baseado na grande afinidade da amônia ( $\text{NH}_3$ ) com o  $\text{NO}_x$ : a amônia é injetada de forma controlada (devido ao seu poder corrosivo) nos gases de combustão antes da entrada no conversor catalítico, local onde se converte seletivamente o  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  e água. Um problema é o controle da injeção de amônia, que não pode ser arrastada com os gases de combustão (a emissão de amônia é ainda pior que a de  $\text{NO}_x$ ).

As limitações decorrentes do uso de amônia como agente redutor possibilitaram o avanço das pesquisas na busca por novos catalisadores e incentivou a substituição da amônia por hidrocarbonetos na RCS. Nesse sentido, propano e metano são os hidrocarbonetos mais empregados na redução seletiva do óxido nítrico.

A utilização do propano como agente redutor deve-se ao fato deste hidrocarboneto ser o componente mais representativo dos gases de exaustão em veículos automotivos. Por outro lado, o uso do metano é incentivado devido à sua abundância, bem como sua aplicação como combustível em fontes estacionárias. Diferentes tipos de catalisadores foram estudados, e segundo estudo feito por Ferreira et al (2007), os melhores resultados foram obtidos utilizando catalisadores de sulfato de cobre impregnados com hematita, devido a capacidade dos cátions  $\text{S}^{6+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , diminuir a adsorção do hidrocarboneto e aumentar a adsorção das espécies  $\text{NO}$ , promovendo a formação do composto intermediário responsável pela produção do nitrogênio.

Outro exemplo é o da National Aeronautics and Space Administration (NASA), que visando eliminar o  $\text{NO}_x$  proveniente dos propulsores das naves espaciais, desenvolveu um sistema de conversão de óxidos de nitrogênio em nitrato de potássio, matéria-prima utilizada na fabricação de fertilizantes.

O sistema é composto de um reservatório que possui uma solução "scrubber" (limpadora), bombeada no topo de uma coluna que absorve os gases o  $\text{NO}_x$  presente, convertendo-o em ácido nítrico e nitroso que posteriormente a partir da

reação com hidróxido de potássio forma o nitrato de potássio o qual pode ser removido a qualquer momento (NATIONAL AERONAUTICS SPACE ADMINISTRATION, 1998).

Uma alternativa inovadora que está sendo estudada por pesquisadores portugueses, é a redução fotocatalítica do  $\text{NO}_x$  por  $\text{TiO}_2$ , presente em tintas imobiliárias, também à ácido nítrico e nitroso. O grande desafio é fazer com que o  $\text{TiO}_2$  já presente em tintas decorativas seja modificado a ponto que esteja apto para reduzir o poluente sem alterar as características importantes para a tinta. Este estudo tem previsão de conclusão para final de 2008.

#### **Considerações Finais**

O estabelecimento de limites de emissão deve ter como base tecnologias ambientalmente adequadas e a adoção de tecnologias de redução e controle de emissão de poluentes atmosféricos deve ser técnica e economicamente viáveis e acessíveis (CONAMA, 2006).

#### **Referências**

- CARVALHO, J.A.Jr., LACAVA, P.T. **Emissões em processos de combustão**. Editora Unesp, 2003.
- COHEN, H., ROGERS, G.F.C., SARAVANAMUTTO, H.I.H. **Gas Turbine Theory**, 4th edition. Londres: Addison Wesley Longman, 1996.
- CÔNSUL, J.M.D., THIELE, D., VESES, R.C., BAIBICH, I.M., DALLAGO, R.M. **Decomposição Catalítica de Óxidos de Nitrogênio**, *Química Nova*. Vol. 27, n.3, p.432-440, 2004.
- FERREIRA, H.S., OLIVEIRA, S.J., RANGEL, M.C., GONZÁLES, E.A.U., MARTINS, L., FIERRO, J.L.G., MARCHETTI, S.G. **The selective catalytic reduction of no over copper-containing hematite**. *Quím. Nova*, v.30, n.3, p.611-615, 2007.
- LEFEBVRE, A.H. *Gas Turbine Combustion*. U.S.A.: Emisphere Publishing Corporation, 1983.
- **The Role of Fuel Preparation in Low-Emission Combustion**, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, U.S.A., v.117, p.617-654, 1995.
- LOPES, S.L. **Formação de poluentes da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000.
- NATIONAL AERONAUTICS SPACE ADMINISTRATION-NASA - **Nitrogen Oxides ( $\text{NO}_x$ ) waste conversion to fertilizer**, 1998. <<http://www.rti/technology/TO-OX.html>1998>
- PINHEIRO, P.C.C.; MOLINA, V.R. **Controle de Combustão: Otimização do Excesso de Ar**. In: *II Congresso de Equipamentos e Automação da Indústria Química e Petroquímica*, 1995, v.1. p.157-162.