

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR-MG**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ANDRÉ LUIZ DE OLIVEIRA RESENDE**

**ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> EM FORNOS DE  
CLINQUERIZAÇÃO COM COPROCESSAMENTO**

**FORMIGA – MG**  
**2017**

ANDRÉ LUIZ DE OLIVEIRA RESENDE

ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> EM FORNOS DE  
CLINQUERIZAÇÃO COM COPROCESSAMENTO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Curso de Engenharia Química do UNIFOR – MG,  
como requisito parcial para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Química.  
Orientador: Neylor Makalister Ribeiro Vieira

FORMIGA - MG

2017

R467

Rezende, André Luiz de Oliveira.

Alternativas para redução de emissão de NOx em fornos de  
clinkerização com coprocessamento / André Luiz de Oliveira Resende.  
– 2017.

61 f.

Orientador: Neylor Makalister Ribeiro Vieira.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia  
Química)-Centro Universitário de Formiga-UNIFOR, Formiga, 2017.

1. Indústria de cimento. 2. Combustão. 3. Emissão e controle de  
NOx. I. Título.

CDD 660.2815

ANDRÉ LUIZ DE OLIVEIRA RESENDE

ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> EM FORNOS DE  
CLINQUERIZAÇÃO COM COPROCESSAMENTO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Curso de Engenharia Química do UNIFOR - MG,  
como requisito parcial para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Química.

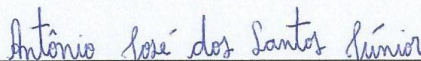
BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Esp. Neylor Makalister Ribeiro Vieira

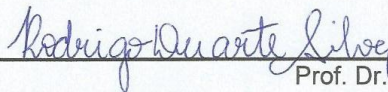
Orientador



---

Prof. Ms. Antônio José dos Santos Júnior

UNIFOR-MG



---

Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva

UNIFOR-MG

Formiga, 01 de Novembro de 2017.

Aos meus pais, Neide e Paulo, como forma de agradecimento pela dedicação e ensinamentos transmitidos, pela força e motivação passadas e por acreditarem em mim sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, meu companheiro de todas as horas, pelo dom da vida. Por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades. Sem ele nada seria possível.

Aos meus pais, Paulo e Neide, que sempre me apoiaram, acreditaram em mim e me deram a mão nos momentos em que eu mais precisei, não medindo esforços para que eu chegasse aonde eu cheguei.

Aos meus irmãos, por todo carinho e apoio.

Aos meus primos e primas, por toda paciência, amizade e dedicação.

Aos meus avós, por todo ensinamento de vida e confiança em mim depositada.

Aos meus amigos, pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida.

À Unifor e aos professores desta, em especial os que estiveram comigo nessa caminhada, pela amizade, ensinamentos e exemplo de profissionalismo.

A todos que fizeram parte da minha história ao longo destes 5 anos e que me ajudaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Muito obrigado!!!

“Não há engenheiro sem conhecimento e atualização, que somados ao bom senso, iniciativa e criatividade formam o perfil de um bom profissional.”

Fernando Schnaid

## RESUMO

A poluição atmosférica é um problema ambiental que provoca efeitos nocivos não só na região que é emitida, mas também em regiões ao seu redor. Um poluente de grande expressão são os óxidos de nitrogênio (NOx). A redução da emissão do NOx traz grandes benefícios para o meio ambiente. O NOx é um gás secundário que reage com outros componentes químicos na atmosfera e forma componentes que contribui para a formação da chuva ácida, a destruição da camada de ozônio e do smog conhecido por nevoa seca. Este trabalho teve por objetivo analisar os mecanismos de formação do poluente gasoso NOx, bem como as alternativas para controle da emissão deste pelos fornos rotativos da produção de clínquer nas indústrias de cimento. Além disso, identificar quais os principais caminhos para a formação do NOx juntamente com as principais tecnologias para o controle da sua emissão. Quando o NOx atinge as vias respiratórias, o mesmo reage com a hemoglobina e diminui a capacidade de transporte de oxigênio no organismo. A formação do NOx ocorre por dois mecanismos principais, o NOx térmico que ocorre através da reação do nitrogênio com o oxigênio em fase gasosa e em altas temperaturas. E o outro mecanismo ocorre durante a combustão através da oxidação do nitrogênio do combustível. O controle das emissões de NOx pode ocorrer em dois momentos no processo de produção de clínquer, durante ou após a combustão do combustível, conhecidos como método pré-combustão e método pós-combustão. Nos métodos pré-combustão, também conhecidos por preventivos, utiliza-se de técnicas de controle do processo como o controle da temperatura de combustão e da quantidade de excesso de ar, combustão estagiada entre outras. Nos métodos pós-combustão, corretivos, utiliza-se de tecnologias de injeção de amônia no processo, são as tecnologias de redução seletiva catalítica (SCR) com utilização de catalisador e a redução seletiva não catalítica (SNCR) sem utilização de catalisador. As tecnologias de pós-combustão utilizam a amônia para reduzir o NOx em água e nitrogênio. Estes métodos podem alcançar até 90% de eficiência.

Palavras-chave: Indústria de cimento. Combustão. Emissão e controle de NOx.



## ABSTRACT

Air pollution is an environmental problem that causes harmful effects not only in the region that is emitted but also in regions around it. A pollutant of great expression are the oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>). The NO<sub>x</sub> emission reduction brings great benefits for the environment. NO<sub>x</sub> is a secondary gas that reacts with others chemical components in the atmosphere and generates components that contribute for the acid rain formation, the ozone layer destruction and the smog formation known as dry mist. When NO<sub>x</sub> gas reaches respiratory tract, it reacts with the hemoglobin and decreases the oxygen transport capacity in the organism. This work aims to analyze formation mechanisms of the NO<sub>x</sub> pollutant gas, as well as alternatives for controlling its emission from clinker production rotary kilns in the cement industry. Furthermore, it aims to identify what are the main ways for the NO<sub>x</sub> formation and the main technologies to control its emission. The NO<sub>x</sub> formation occurs in two main mechanisms: the thermal NO<sub>x</sub> occurs through the reaction between nitrogen and oxygen in gas phase and high temperatures. The other mechanism occurs during the combustion through the fuel nitrogen oxidation. The NO<sub>x</sub> emission control can take place in two moments in the clinker process production, during or after the fuel combustion, known as pre-combustion method and post-combustion method. The pre-combustion methods, known as preventives methods, use process control techniques such as combustion temperature and amount of excess air control, staged combustion and others. The post-combustion or corrective methods use ammonia injection technologies in the process, which are technologies of selective catalytic reduction (SCR) with the utilization of catalyst and the selective non-catalytic reduction (SNCR) with no catalyst. Post-combustion technologies use ammonia to transform NO<sub>x</sub> in water and nitrogen. These methods can reach to about 90% of efficiency.

Keywords: Cement industry. Combustion. NO<sub>x</sub> emission and control.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema do processo de fabricação do cimento .....	19
Figura 2 - Empilhamento pelo método Chevron .....	20
Figura 3 - Moinho Vertical de Rolos.....	21
Figura 4 - Moinho de bolas.....	21
Figura 5 - Filtro de mangas instalado após a etapa de moagem da farinha.....	22
Figura 6 - Forno rotativo de clínquer .....	23
Figura 7 - Efeito Smog .....	27
Figura 8 - Mecanismo de formação do NO <sub>x</sub> .....	30
Figura 9 - Esquema de um queimador de baixa emissão de NO <sub>x</sub> .....	35
Figura 10 - Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NO <sub>x</sub> .....	36
Figura 11 - Parâmetros cinéticos para a taxa do NO <sub>x</sub> térmico pelo mecanismo de Zeldovich.....	41
Figura 12 - Emissão de NO <sub>x</sub> em função do coeficiente de excesso de ar $\lambda$ .....	44
Figura 13 - Emissão de NO <sub>x</sub> térmico em função da temperatura e do coeficiente de excesso de ar para combustíveis sólidos.....	45
Figura 14 - Formação de NO no pré-calcinador e emissão de CO em função da proporção real de ar na zona de redução .....	50
Figura 15 - Forno rotativo operando com queimador Duoflex® de baixa emissão de NO <sub>x</sub> e um queimador tradicional e o perfil de temperatura do casco do forno.....	52
Figura 16 – Dissociação de ureia e amoníaco e vias de redução .....	55
Figura 17 - Eficiência de redução do NO <sub>x</sub> com amônia e ureia. ....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo gasto para formar 500 ppm de NO em um gás com 3% de O <sub>2</sub> e 75% de N <sub>2</sub> .....	43
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NOx do combustível.....	47

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Principais tecnologias de controle das emissões de NOx .....	31
---	----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>16</b>
<b>4.1</b>	<b>A história do cimento.....</b>	<b>16</b>
<b>4.2</b>	<b>Cimento no Brasil.....</b>	<b>17</b>
<b>4.3</b>	<b>Processo de produção de cimento .....</b>	<b>18</b>
<b>4.4</b>	<b>Coprocessamento .....</b>	<b>23</b>
<b>4.5</b>	<b>Formação de poluentes .....</b>	<b>26</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Impactos ambientais causado pela emissão de NOx.....</b>	<b>26</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Formação de NOx.....</b>	<b>27</b>
<b>4.6</b>	<b>Controle das emissões de NOx.....</b>	<b>30</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Modificação do controle de processo .....</b>	<b>32</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Modificação do controle de combustão .....</b>	<b>33</b>
<b>4.6.2.1</b>	<b>Combustão estagiada do ar .....</b>	<b>33</b>
<b>4.6.2.2</b>	<b>Queimadores de baixo NOx(LNB).....</b>	<b>34</b>
<b>4.6.2.3</b>	<b>Combustão estagiada do combustível .....</b>	<b>35</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Sistema de controle com remoção do NOx formado no processo de combustão .....</b>	<b>37</b>
<b>4.6.3.1</b>	<b>Redução catalítica seletiva (SCR).....</b>	<b>37</b>

4.6.3.2	Redução não catalítica seletiva (SNCR) .....	38
5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	40
6.1	Formação dos óxidos de nitrogênio.....	40
6.1.1	NOx térmico .....	40
6.1.2	NOx do combustível.....	45
6.2	Controle da emissão de NOx.....	47
6.2.1	Controle da emissão de NOx durante o processo de combustão .....	47
6.2.1.1	Controle de temperatura de combustão e excesso de ar .....	48
6.2.1.2	Queimadores Low-NOx (LNB).....	50
6.2.2	Controle da emissão de NOx após o processo de combustão .....	52
6.2.2.1	Redução seletiva catalítica (SCR).....	53
6.2.2.2	Redução seletiva não catalítica (SNCR) .....	53
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	56
	REFERÊNCIAS.....	

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das características do processo de produção do cimento Portland é o alto consumo de energia. Mais de 80% está relacionada ao consumo de energia térmica, durante a queima de combustíveis na fabricação do clínquer, principal constituinte do cimento Portland. Por isso, a indústria do cimento é responsável por grandes impactos ambientais. Grande parte dos impactos são provocados pelas emissões dos gases poluentes vindo da queima dos combustíveis (BELATO, 2013).

O coprocessamento é uma técnica de queima de resíduos industriais, que foi desenvolvida para a substituição total ou parcial do combustível utilizado para a geração da energia térmica necessária ao processo (RAMOS, 2015).

A poluição atmosférica é um problema ambiental mundial, que provoca efeitos nocivos, a curto ou a longo prazo, constituindo assim uma preocupação internacional. O aumento do nível das emissões de poluentes atmosféricos numa região pode intensificar esses efeitos nocivos, nessa região como em regiões ao seu redor, ou até mesmo em regiões completamente distantes da origem da emissão.

Segundo Signoretti (2008), o aumento da poluição atmosférica tornou-se um problema ambiental de grande importância tanto nos países industrializados como em países em desenvolvimento. A qualidade do ar urbano, em algumas regiões, tem-se tornado uma ameaça para a saúde e bem estar das pessoas e do meio ambiente em geral. Com o crescimento urbano e industrial veio o aumento da demanda de energia, sendo a utilização de suas diversas formas uma das principais causas de danos ao meio ambiente, com destaque à utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia. A queima de combustíveis fósseis na produção de energia elétrica, no transporte e para utilização nos processos industriais está diretamente relacionada com o aumento da poluição atmosférica.

As principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos ocorrem da queima de combustíveis fósseis nas indústrias e usinas termoelétricas. No Brasil a meta agora é centralizar os esforços contra os NOx e gases hidrocarbonetos, ambos causadores do ozônio troposférico, que é considerada a atual praga invisível das cidades que pode ser prejudicial não só a saúde humana, mas também à vegetação natural (QUEIROZ, 2006).

De acordo com Neuffer e Laney (2007), as indústrias de cimento utilizam como estratégia primária de redução de NO<sub>x</sub>, os controles de processos, que consiste na estabilização dos parâmetros de processo, e condições do forno, melhorando a eficiência energética, diminuindo o consumo de combustível, quando o processo se torna mais estável, consegue-se controlar melhor as emissões de NO<sub>x</sub>.

Se as medidas primárias não forem o suficiente para a redução do NO<sub>x</sub> nas cimenteiras, pode se utilizar ainda as medidas secundárias, que são conhecidas por tecnologias de redução seletiva catalítica (SCR) e redução seletiva não catalítica (SNCR).

Segundo Polo (2014), as tecnologias SCR e SNCR são métodos de reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), pela injeção de um agente redutor na câmara de combustão. Essas tecnologias são altamente utilizadas em indústrias de cimento, são sistemas econômicos e de alto desempenho.

As tecnologias que são utilizadas nas indústrias cimenteiras elaboram e priorizam estratégias de controle de emissão, buscando combinar um nível mínimo de emissão, com uma máxima eficiência energética a um custo razoável.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar o processo de formação do poluente gasoso NO<sub>x</sub>, nos fornos de fabricação de clínquer na indústria cimenteira e alternativas para redução da emissão deste poluente.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos se classificam em:

- Analisar como ocorre a formação do poluente NO<sub>x</sub> em fornos de clínquer;
- Estudar as principais tecnologias de controle que visam minimizar a emissão do poluente NO<sub>x</sub>.

## **3 JUSTIFICATIVA**

A poluição atmosférica é uma questão que traz grandes preocupações por afetar grande parte da população mundial. Alguns desses poluentes são os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), são gases na maioria das vezes muito tóxicos. O órgão brasileiro que limita as emissões destes poluentes é o Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama). Com normas cada vez mais rigorosas em relação a emissão do NO<sub>x</sub>, é necessário que as indústrias de cimento estudem alternativas para a redução da formação e emissão deste gás nocivo a saúde humana e ao meio ambiente.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 A história do cimento

Segundo Pereira (2012) “O cimento é um dos materiais mais utilizados nas construções, pois, abrange as diversas fases da construção civil. Sendo ele o produto mais utilizado pelo homem, superado apenas pela água”.

A utilização do cimento se faz necessário em obras de pequeno e grande porte, visto que:

Cimento, na acepção geral da palavra, pode ser considerado todo o material com propriedades adesivas e coesivas capaz de unir fragmentos e minerais entre si de modo a formar um todo compacto (NEVILLE, 1997, apud PEREIRA, 2012)<sup>1</sup>.

O cimento teve origem a cerca de 4500 anos atrás. No Egito Antigo se utilizava uma liga composta por uma mistura de gesso calcinado. Grandes obras gregas e romanas, como Panteão e Coliseu, foram construídas utilizando solos de origem vulcânica em que uma de suas propriedades era de endurecimento em contato com a água (ABCP, 2009).

Em 1756 o cimento obteve um grande passo em seu desenvolvimento através do inglês John Smeaton, que por meio da calcinação de calcários moles e argilosos, ele obteve um produto de alta resistência. Em 1818, o francês Vicat, que ficou conhecido como o inventor do cimento artificial, obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, através da mistura de componentes argilosos e calcários. Em 1824, o inglês Joseph Aspdin patenteou o processo de fabricação de uma mistura calcinada, em proporções definidas, constituída por pedras calcárias e argila. Após secagem, a mistura não se dissolvia em água e apresentava cor e características semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland, por isso o nome cimento Portland (ABCP, 2009).

Porém se o cimento Portland não for utilizado adequadamente, principalmente com o fator água, podem ocorrer alterações em sua resistência, pois:

Quando o cimento Portland é misturado com água suficiente para formar uma pasta, os seus componentes reagem, formando produtos cristalinos e outros de aparência gelatinosa, que aderem aos grãos de areia, tornando-

---

<sup>1</sup>NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Pini, São Paulo, 1997

se muito duros. Quando a pasta é conservada úmida, as reações podem persistir por anos; assim, o produto continua cada vez mais resistente, durante um longo período de tempo (TARTUCE; GIOVANETTI, 1990, apud PEREIRA, 2012)<sup>2</sup>.

Seguindo corretamente esses procedimentos, o cimento Portland se torna um componente resistente e durável.

## 4.2 Cimento no Brasil

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC (2013), o consumo de cimento no Brasil atingiu a 71 milhões de toneladas, com um crescimento de 2,4% em relação ao ano anterior.

O cimento foi se aperfeiçoando com o avanço da tecnologia e com a necessidade do ser humano, e teve grande importância no Brasil:

No Brasil, a primeira tentativa de aplicar os conhecimentos relativos à fabricação do cimento Portland ocorreu aparentemente em 1888, quando o comendador Antônio Proost Rodovalho empenhou-se em instalar uma fábrica em sua fazenda Santo Antônio estado de São Paulo (BATTAGIN, 2008, apud PEREIRA, 2012)<sup>3</sup>.

No ano de 1892, o engenheiro Louis Nóbrega, foi o primeiro a produzir cimento no Brasil, por um período de 3 meses. Em 1912 foi inaugurada a fábrica Cimento Monte Líbano, que em sua fase inicial nunca chegou a funcionar regularmente sendo paralisada em 1924 para remodelações, operando com paralisações até encerrar definitivamente suas atividades em 1958 (SNIC, 2013).

A indústria cimenteira foi efetivamente instalada no Brasil a partir do ano de 1926 com a produção e comercialização das primeiras toneladas da Companhia Brasileira de Cimento Portland na cidade de Perus-SP (ABCP, 2009). Após 1930 foram construídas 5 novas plantas, tornando o país autossuficiente em cimento pela primeira vez (LORENZ, 2012).

Na década de 70 a produção de cimento no Brasil cresceu intensamente elevando a produção de 9,8 milhões de toneladas para 27,2 milhões de toneladas por ano. Um período de recessão na economia provocou uma queda no consumo

---

<sup>2</sup>TARTUCE, R.; GIOVANETTI, E. **Princípios básicos sobre concreto de cimento portland**. Pini: Ibracon, São Paulo, 1990.

<sup>3</sup>BATTAGIN, A. F. **História do cimento**. 2008

nos anos 80. Ao longo da década de 90 houve uma retomada no crescimento do consumo, chegando em 1999 a 40,2 milhões de toneladas de cimento. Com as sucessivas crises mundiais e instabilidade econômica a partir de 2000 a produção sofreu uma queda, voltando a se estabilizar em 2004. O consumo voltou ao patamar de 40 milhões de toneladas de cimento no ano de 2006, no ano seguinte o país atingiu a marca de 45 milhões de toneladas, chegando ao recorde de consumo em 2008 superando a marca de 51 milhões de toneladas (SNIC, 2010).

Segundo SINC (2010), “Para se analisar a evolução da demanda de cimento é preciso analisar a evolução do desempenho da construção civil e do comportamento econômico do país, em seus diversos ciclos”. A instalação de uma nova indústria de cimento leva de 3 a 5 anos para que ela possa entrar em operação, o Brasil conta com um grande número de indústrias instaladas, visto que:

O mercado do cimento no Brasil é atualmente composto por 24 grupos cimenteiros, nacionais e estrangeiros, com 99 plantas produzindo, espalhadas por todas as regiões brasileiras. A capacidade instalada calculada do país já é de 100 milhões de toneladas/ano, com a entrada das plantas em construção. Somente no ano passado e até o mês de agosto/15, mesmo com o mercado apontando queda no consumo, foram adicionadas mais 5 milhões de toneladas anuais à capacidade instalada do parque industrial cimenteiro (CIMENTO..., 2013).

### **4.3 Processo de produção de cimento**

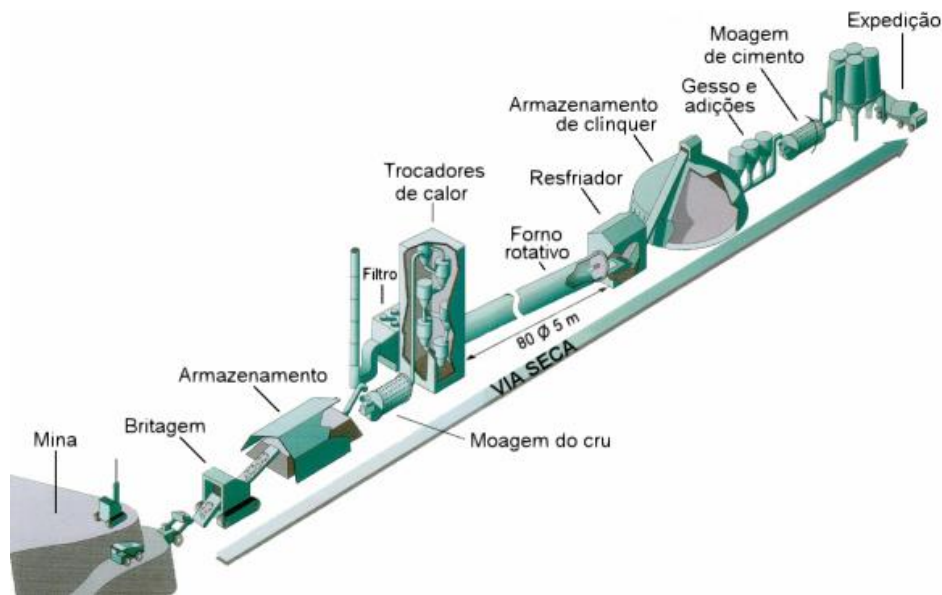
O cimento é o componente básico do concreto, que está presente em todo tipo de construção, desde a mais simples moradia até construções complexas e tecnológicas. O cimento é um produto homogêneo, e está em evolução no mundo. De acordo com Souza (2009), “hoje o processo de fabricação de cimento é um processo longo e complexo”.

Segundo Maringolo (2001):

“a produção de cimento compreende a extração e britagem das matérias-primas; dosagem, moagem e homogeneização dos componentes da farinha; aquecimento, calcinação e sinterização da farinha par formar o clínquer”.

A FIG.1 mostra esquematicamente as etapas e os principais equipamentos do processo de produção do cimento.

Figura 1 - Esquema do processo de fabricação do cimento



Fonte: MARINGOLO, 2001.

Segundo Farenzena (2011), cada fase do processo de fabricação do cimento Portland envolve um conjunto de operações unitárias que são responsáveis pelas transformações físico-químicas das matérias do estado inicial até o estado final.

A etapa de mineração envolve o processo de desmonte, extração, remoção dos minerais, britagem, separação granulométrica e transporte do material para a próxima etapa. O processo de fabricação do cimento inicia-se com o desmonte das rochas de calcário, principal matéria-prima do cimento. Inicialmente, os bancos de calcário são perfurados, através de perfuratrizes. Em seguida, os explosivos são introduzidos nas perfurações e o material é fragmentado por meio de detonações devido à sua dureza (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

A extração e transporte do material, normalmente, são realizados por processos mecânicos utilizando-se equipamentos móveis, como pás carregadeiras e caminhões. O material da mina é separado em parte útil e parte estéril, sendo a parte útil transportada para o britador primário, a fim de dar início à operação unitária de britagem que adequa o material para outras finalidades (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

Segundo Valadão e Araújo (2007), a britagem é o primeiro estágio no processo de cominuição, atuando na faixa dos maiores tamanhos, e justamente por

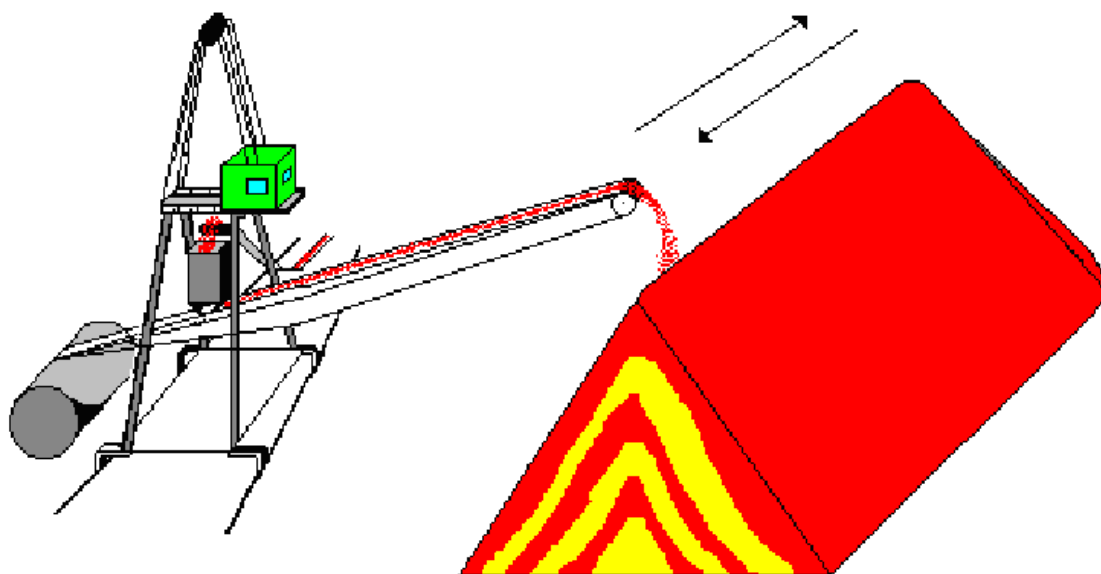
isso, os equipamentos utilizados nessa etapa são de grande robustez. É importante mencionar que as etapas de cominuição são responsáveis pela maior parte do custo energético do beneficiamento.

A britagem é a operação que fragmenta os blocos obtidos na lavra, mas como existe uma série de tipos de equipamentos, esta operação deve ser repetida diversas vezes, mudando-se o equipamento, até se obter um material adequado à alimentação da moagem (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

O material vindo do beneficiamento é empilhado e armazenado no pátio de pré-homogeneização, e distribuído de forma que facilite a mistura dos materiais. As pilhas de materiais podem ser classificadas como circulares ou pilhas longitudinais (VALADÃO; ARAÚJO, 2007).

Um dos métodos mais utilizados na fabricação das pilhas é o método de empilhamento *Chevron*. Segundo Juliá (2010), "Este método consiste no empilhamento de camadas sucessivas, alinhadas sobre o mesmo segmento de reta, uma sobre as outras na direção longitudinal da pilha." A FIG.2 representa o método de *Chevron*.

Figura 2 - Empilhamento pelo método Chevron



Fonte: JULIÁ, 2010.

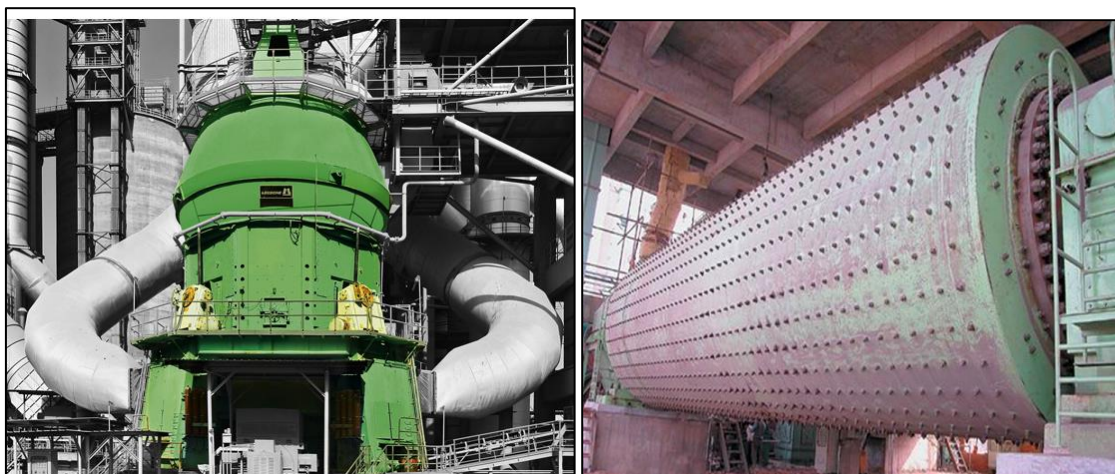
Esse é o método básico de empilhamento, visto que é o mais barato e satisfatório em termos de homogeneização. Essa etapa tem como objetivo a

homogeneização dos materiais das diferentes frentes, de forma a corrigir e aproximar os módulos químicos para os padrões pré-estabelecidos (JULIÁ, 2010).

O calcário pré-homogeneizado e as matérias-primas de correção: argila, minério de ferro e areia são dosados nas balanças dosadoras e são enviados para a moagem, a qual pode ser realizada em um moinho vertical de rolos (FIG.3) ou moinho de bolas (FIG.4). Essa etapa é onde se processa o início da mistura íntima das matérias-primas e trata-se de um conjunto de operações destinadas a transformar as matérias-primas em uma mistura finamente moída, física e quimicamente homogênea denominada farinha ou cru, esta deve ter sua homogeneidade assegurada da melhor forma possível (CEMBUREAU, 2015).

Figura 3 - Moinho Vertical de Rolos

Figura 4 - Moinho de bolas



Fonte: LOESCHE.

Fonte: GOOGLE IMAGENS.

Segundo Souza (2009), a moagem de cru desempenha duas funções importantes no processo de fabricação do cimento, sendo a corrigir as características químicas da farinha para obter o clínquer/cimento desejado e também garantir uma moagem do material a uma granulometria adequada ao processo de clínquerização.

Centurione (1993), disse que após a etapa de moagem, o material pulverizado é transportado até uma câmara cuja função é homogeneizar esse material, para que entre no forno com a composição químico-mineralógica a mais constante possível.

O silo de homogeneização tem a função de assegurar a homogeneização necessária da mistura e de corrigir sua composição. Após o moinho é instalado um filtro de mangas para evitar que haja emissão de pó para a atmosfera. Durante a filtragem, os particulados são acumulados na superfície das mangas filtrantes e retirados por uma corrente de ar comprimido. O fluxo de ar limpo segue para a câmara de gás limpo e então, poderá ser descartado na atmosfera (CEMBUREAU, 2015).

A FIG.5 mostra um filtro de mangas instalado após a moagem da farinha para a retenção do pó, para que este não seja emitido para a atmosfera.

Figura 5 - Filtro de mangas instalado após a etapa de moagem da farinha



Fonte: LOESCHE.

Segundo Gauto e Rosa (2011), depois dos silos de homogeneização a farinha passa por pré-aquecedores, que são equipamentos que aproveitam o calor dos gases originados no forno e promovem o aquecimento do material, e em seguida é introduzida em um forno rotativo, este apresenta uma ligeira inclinação que pode ser de 5° a 10° e tem dimensões de 60 m a 200 m de comprimento e de 2 m a 6 m de



diâmetro (FIG.6). Já dentro do forno rotativo a mistura é calcinada à temperatura de 1450°C, o que resulta na formação de um material denominado clínquer.

De acordo com Neville (2016), “na saída do forno, o clínquer é resfriado, e o calor é utilizado para o pré-aquecimento do ar de combustão”. Em seguida, o clínquer é levado para o silo de clínquer, e posteriormente é dosado juntamente com as outras matérias-primas de adição (aditivos) que farão parte da composição do cimento, como o gesso, a pozolana, o calcário (fíler) e a escória. Cada tipo de cimento será determinado pela quantidade adicionada desses materiais. A mistura segue para o moinho de cimento, onde todos os componentes são moídos até atingirem a granulometria ideal. Quando o cimento atinge a granulometria ideal o mesmo é transportado através de regueiras até o silo de cimento (CEMBUREAU, 2015).

Figura 6 - Forno rotativo de clínquer



Fonte: SIGNORETTI, 2008.

#### 4.4 Coprocessamento

Carpio (2005) relata que a energia térmica é a forma de energia com maior gasto na produção do clínquer, seguida pela energia elétrica. E que isto junto com alta concorrência do mercado, o avanço das tecnologias e necessidade de sobrevivência fez com que a indústria cimenteira desenvolvesse técnicas para reduzir seus gastos com a produção. Para isto foi criado um segmento que está em

plena ascensão que é conhecida por coprocessamento, esta técnica se resume em captar e destruir resíduos industriais em fornos de clínquer como uma alternativa de substituição de fontes não renováveis. Abaixo outras definições para o termo coprocessamento.

Técnica de utilização de resíduos sólidos industriais a partir do processamento desses como substitutos parcial de matéria-prima e / ou de combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento (CONAMA, 1999).

Segundo Votorantim Cimentos (2009), “O coprocessamento é uma tecnologia que consiste na utilização de resíduos industriais e pneus inservíveis como substitutos de combustível e/ou matérias-primas não-renováveis usadas na fabricação do cimento”.

De acordo com Ribeiro (2000), no forno de cimento a temperatura e o tempo de residência dos gases excedem as exigências legais para destruição térmica de resíduos perigosos, tendo ainda como vantagens a não geração de cinzas, ambiente naturalmente alcalino, estabilidade térmica, forte turbulência e alta eficiência.

As fábricas cimenteiras aparecem como uma alternativa para a destinação de resíduos industriais, com a incorporação destes durante a produção do clínquer, e por seus fornos atingirem uma temperatura de até 1450°C proporciona a destruição total destes resíduos, sem prejuízo à qualidade de seu produto. Dando-se a esse processo o nome de coprocessamento, pois o resíduo é também uma fonte de geração de energia térmica, sendo ele um combustível alternativo à utilização de combustíveis não renováveis (FERREIRA; PHILIPPI; NUNES, 2011).

Os resíduos industriais tem sua classificação diferenciada quanto ao poder calorífico, matérias primas alternativas e resíduos proibidos, visto que:

(a) resíduos com bom poder calorífico – solventes, resíduos oleosos, graxas, lama de processos químicos, resíduos de fábricas de borracha, pneus usados, resíduos têxteis, resíduos plásticos, serragem, entre outros; (b) resíduos com baixo poder calorífico – água de processos químicos, lama derivada de esgoto industrial, resíduos com alta proporção aquosa em geral; (c) matérias-primas alternativas – lama com alumina (alumínio), lamas siderúrgicas(ferro), areia de fundição (sílica), terras de filtragem (sílica), refratários usados (alumínio), resíduos da fabricação de vidros (flúor), gesso, cinzas, escórias e (d) resíduos proibidos: resíduos de serviços de saúde, resíduos domiciliares brutos, resíduos radioativos, substâncias

organocloradas, agrotóxicos, substâncias explosivas (KIHARA, 2008, apud FERREIRA; PHILIPPI; NUNES, 2011)<sup>4</sup>.

Os resíduos industriais com bom poder calorífico são os mais ideais para serem utilizados como combustível alternativo, pois a geração de energia térmica necessita de uma quantidade menor de massa em relação aos resíduos de baixo poder calorífico (ABCP, 2009).

A resolução CONAMA nº 264 de 26 de Agosto de 1999, aborda sobre o processo de licenciamento para fornos de clínquerização para atividades de coprocessamento de resíduos, e a manutenção da qualidade ambiental do meio. Nela constam os procedimentos e as exigências para que um processo de fabricação de cimento seja adequado à atividade de coprocessamento. Segundo Souza (2009), o processo de licenciamento de fornos de clínquer para o coprocessamento, de acordo com a CONAMA 264, segue as etapas abaixo:

- Estudo de Viabilidade de Queima – relatório que deve conter dados da fábrica que deseja iniciar o processo de coprocessamento, dados técnicos da fábrica, dados do resíduo que será coprocessado;
- Plano de Teste em Branco – relatório onde deve ser descrito o período do Teste em Branco, a descrição dos equipamentos e poluição atmosférica, a capacidade de operação da unidade durante o teste, os parâmetros operacionais, avaliação das emissões atmosféricas e análise dos elementos e substâncias inorgânicas do pó retido no equipamento de poluição;
- Relatório de Teste em Branco – deve conter os resultados do teste em branco, que são os resultados do acompanhamento da fábrica operando no período descrito no plano de teste em branco sem a utilização do resíduo que será coprocessado para posteriormente ser comparado com o teste de queima;
- Plano de Teste de Queima – deve constar neste relatório o objetivo do teste, fluxogramas do processo produtivo, descrição dos equipamentos do forno, condições operacionais propostas para o teste, descrição do sistema de controle de emissões, descrição do destino final dos resíduos gerados, descrição do sistema de análise e controle de qualidade do clínquer, descrição e desenhos esquemáticos de

---

<sup>4</sup>KIHARA, Y. **Coprocessamento como ferramenta para a destinação final dos resíduos industriais**. 2008

todos os pontos de medição e coletas, cronograma do teste de queima e identificação dos técnicos envolvidos no teste;

- Relatório de Teste de Queima – relatório dos resultados do acompanhamento da operação da fábrica utilizando o resíduo a ser coprocessado nas mesmas condições descritas no teste em branco.

#### **4.5 Formação de poluentes**

Junto com o processo de coprocessamento, existe a preocupação com os poluentes formados e emitidos à atmosfera.

Ribeiro (2000), disse que o coprocessamento não gera novas fontes de emissões atmosféricas, mas sim uma modificação nas cargas que já são emitidas.

A indústria de cimento pode apresentar taxas elevadas de emissões de NOx e SOx nos gases de exaustão dos fornos rotativos. A quantidade dos gases emitidos depende do tipo de combustível utilizado e do tipo de processo produtivo (SILVA, 1994).

A formação de NOx é favorecida pelas altas temperaturas necessárias ao processo de produção do clínquer. Já as emissões de SOx estão relacionadas com a presença de enxofre nas matérias-primas e no combustível utilizado no processo de queima (SIGNORETTI; SILVA, 2006).

##### **4.5.1 Impactos ambientais causado pela emissão de NOx**

De acordo com Belato (2013), a emissão de NOx na atmosfera está relacionada a uma série de impactos ambientais, sendo o NOx um poluente secundário, ele reage com outros componentes químicos e forma substâncias que contribuem para a formação da chuva ácida, a destruição da camada de ozônio e da névoa seca conhecida por smog fotoquímico (FIG. 7). Além disso, o NOx ao atingir as vias respiratórias reage com a hemoglobina, diminuindo a capacidade de transporte de oxigênio no organismo, sendo assim um risco à saúde humana.

Figura 7 - Efeito Smog



Fonte: GOOGLE IMAGENS

Os óxidos de nitrogênio são responsáveis pelo agravamento de impactos ambientais como a destruição da camada de ozônio ( $O_3$ ) em alta atmosfera, formação de ozônio em baixa atmosfera, chuva ácida e o crescente aquecimento da Terra. Nos humanos o  $NO_2$  causa: bronquites, pneumonias, irritação dos pulmões, susceptibilidade a infecções virais (MAFRA, 2000).

#### 4.5.2 Formação de $NO_x$

Segundo Ramos (2015), em fornos de clínquer, a maior parte do  $NO_x$  formado é proveniente do  $NO$  térmico e do  $NO$  do combustível. As elevadas temperaturas e as altas concentrações de  $O_2$  ajudam na formação do  $NO$  térmico, então o controle destes levam a uma redução da formação do  $NO_x$ .

O  $NO_x$  resultante em uma indústria cimenteira pode ser:  $NO_x$  térmico, resultante da oxidação do nitrogênio atmosférico em temperaturas elevadas, e o  $NO_x$  do combustível, formado pela oxidação do nitrogênio no combustível. Quando se diminui a temperatura de chama, ocorre a redução do  $NO_x$  térmico já que a temperatura é menor (TOSTA; SOUZA; SILVA, 2007).

As emissões de  $NO_x$  resultam de três principais mecanismos:

- $NO$  térmico;
- $NO$  do combustível;
- $NO$  rápido.

Nos fornos da indústria de fabricação do cimento o  $NO$  térmico e  $NO$  do combustível são os processos mais relevantes. O  $NO$  térmico é formado pela oxidação do nitrogênio atmosférico, o  $NO$  do combustível é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio no combustível. O  $NO$  térmico

é a principal fonte de NO em sistemas de combustão gasosos e NO do combustível é principal fonte de NO em sistemas de queima a carvão (SIGNORETTI, 2008).

“O mecanismo mais predominante durante a produção do clínquer é a oxidação do nitrogênio atmosférico gerando o NO térmico, sendo essa a fonte de grande parte do NOx emitido na atmosfera durante esse processo industrial” (BELATO, 2013). Segundo FLSmidth (2000), o NOx térmico é formado na chama a mais de 1200°C e depende principalmente da temperatura. Os principais fatores para sua formação são:

- A quantidade de oxigênio no ar de combustão, que relaciona com o volume de ar excedente, quanto maior a quantidade de O<sub>2</sub>, maior será a concentração de NOx;
- A temperatura de combustão, relacionado com a temperatura do ar secundário. Quanto mais elevada for a temperatura, maior a concentração de NOx;
- O tempo de retenção da chama, tem relação com a forma da chama e o perfil de temperatura na zona de cozimento que, por sua vez, relaciona-se com a capacidade de combustão da mistura cru e o grau de dureza a que o clínquer é sinterizado.

O NO térmico tem sua formação dada pela reação do nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) e o oxigênio em altas temperaturas seguindo as reações a seguir apresentadas pelas Equações 1, 2 e 3 (HILL; SMOOT, 2000).



Mesmo ocorrendo a oxidação do NO em N<sub>2</sub> nas zonas de baixas temperaturas do forno, menos de 10% da emissão de NOx na fabricação de cimento é de N<sub>2</sub>, devido a sua reação com o oxigênio formando NO térmico nas zonas de altas temperaturas do forno (SILVA, 1994).

Outro meio de formação de NOx é o denominado NO do combustível, que ocorre pela oxidação dos compostos de nitrogênio contidos no combustível, uma parte do nitrogênio é convertida em HCN, e o restante em NH<sub>3</sub>, que são oxidados a

NO e posteriormente são reduzidos a N<sub>2</sub> conforme as equações 4 e 5 (SIGNORETTI, 2008).



A formação de NO e N<sub>2</sub> a partir do HCN e do NO dependerá do local da reação. Em ambientes ricos em combustíveis, com altas concentrações de nitrogênio, os compostos de nitrogênio serão reduzidos, formando N<sub>2</sub>. Já em ambientes pobres em combustíveis, há formação de NO, devido à oxidação dos compostos de nitrogênio (BELATO, 2013).

Alguns fatores influenciam na formação do NO do combustível visto que:

Os fatores que influenciam na formação de NO do combustível são a geometria do queimador, as técnicas de contato entre o combustível e o ar, as altas taxas de misturas, a concentração de nitrogênio no combustível, o ritmo de volatilização e queima do combustível e a temperatura na fase gasosa (SIGNORETTI, 2008 apud BELATO, 2013)<sup>5</sup>.

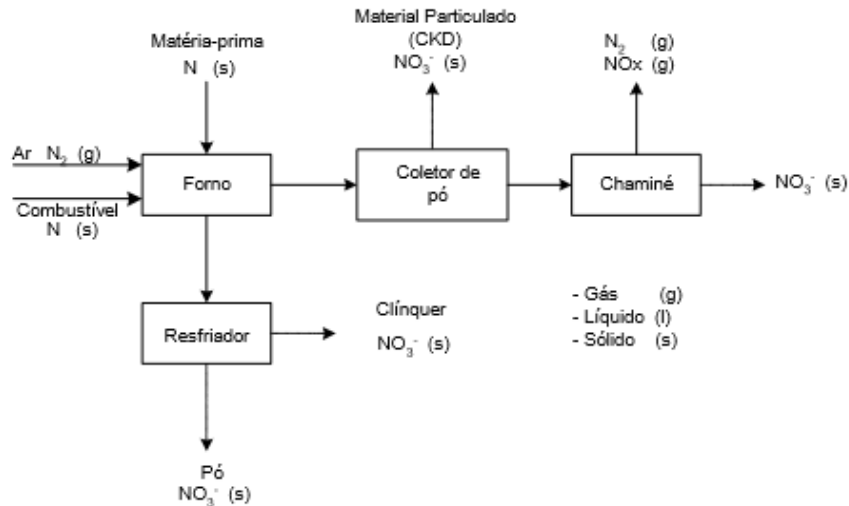
Há também a formação do NO<sub>x</sub> imediato, este é gerado nas reações produzidas entre o nitrogênio do ar e os radicais dos hidrocarbonetos presente nos combustíveis (FLSmidth, 2000). Na modelagem do NO costuma ignorar-se a reação do NO imediato por causa da alta complexidade da química do nitrogênio, e porque essas reações interagem com as etapas de oxidação do combustível (HILL; SMOOT, 2000).

A FIG. 8 apresenta o mecanismo de formação do NO<sub>x</sub> no forno de clínquer.

---

<sup>5</sup>SIGNORETTI, V.T. **Controle das emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento. 2008.**

Figura 8 - Mecanismo de formação do NOx



Fonte: CARPIO, 2005.

A matéria-prima utilizada na produção do clínquer pode conter concentrações significativas de nitrogênio. Segundo Cárpio (2005), estudos indicam que a concentração de nitrogênio na alimentação do forno pode variar de 20 a 1000 ppm, e que 100 ppm de nitrogênio na alimentação do forno equivale a formação de aproximadamente 500 gramas de NOx/ton. de clínquer. Contudo, as fontes de formação de NOx mais importantes, continuam sendo o NOx térmico e o NOx do combustível.

Devido a maior parte do NOx formado em cimenteiras estar relacionado com o NOx térmico, antes de instalar equipamentos para reduzir a emissão de NOx, é preciso analisar e controlar as condições operacionais com o objetivo de otimizar o processo de queima, portanto, aumentando a eficiência da queima é possível reduzir tais emissões (NEUFFER; LANEY, 2007).

#### 4.6 Controle das emissões de NOx

Signoretta (2008), diz que é possível diminuir as emissões de NOx, atuando sobre a temperatura e a concentração de oxigênio nos fornos onde ocorre a

---



combustão. Existem métodos preventivos e corretivos, que são apresentados no QUADRO 1. Na prática utiliza-se alguns dos métodos simultaneamente para a otimização do controle das emissões de NOx.

Quadro 1 - Principais tecnologias de controle das emissões de NOx

Tipo de método	Nome do Método	Características
Métodos pré-combustão (preventivos)	Recirculação dos produtos da combustão	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Combustão por etapas ou estagiada	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Queimadores com baixa emissão de NOx	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Injeção de água e vapor	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Combustão em leito fluidizado	Temperaturas de combustão menores que em sistemas convencionais para combustíveis sólidos pulverizados
Métodos pós-combustão (corretivos)	Redução catalítica seletiva (SCR)	Redução do NOx até N <sub>2</sub> por injeção de amônia com uso de catalisadores
	Redução não catalítica seletiva (SNCR)	Redução do NOx até N <sub>2</sub> por injeção de amônia sem uso de catalisadores

Fonte: Signoretti(2008).

Battye, Walsh e Lee-Greco (2000), citam que os controles de NOx aplicáveis às indústrias cimenteiras são agrupados em três categorias:

- Modificação do processo com ênfase sobre o aumento da eficiência energética e produtividade;
- Controle da combustão com ênfase no controle da formação do NOx;

- Sistema de controle para remoção do NOx formado no processo de combustão.

#### 4.6.1 Modificação do controle de processo

As modificações do processo ocorrem mediante ao controle de temperatura e nível de excesso de ar na zona de queima. O controle da composição da mistura alimentada no sistema-forno, combustível do forno e aumento da eficiência. Existem vários elementos que podem ser modificados no processo, dentre eles estão:

- Instruir e treinar os operadores do forno, homogeneização da farinha, dosagens de combustíveis mais uniformes, melhorar o resfriamento do clínquer, e adquirir novos equipamentos. A formação de NOx está relacionada com a energia gasta na fabricação do clínquer, então com a melhora da produtividade e eficiência do combustível, podemos diminuir as emissões de NOx. Outros contribuintes para o aumento do NOx emitido são a relação ar/combustível e temperatura da queima, aumento do tempo de residência dos gases na zona de queima e a temperatura do ar na entrada do combustor. Controlar a temperatura na zona de queima a um valor mais baixo possível, que não esfrie o forno, pode ser uma alternativa para se reduzir as emissões de NOx, além de também reduzir o consumo de energia no processo (SIGNORETTI, 2008);
- Experimentos feitos em fornos de clínquer, mostram que se for reduzido o nível do ar de excesso de 10 para 5% pode haver uma redução na emissão de NOx de até 15% (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000);
- Outra modificação de processo que apresenta resultados positivos é o processo CemStar, que consiste em substituir parte da farinha por escória de aciaria de alto forno, reduzindo em 20% ou mais as emissões de NOx. Esse processo diminui ainda a emissão de CO<sub>2</sub> proveniente da calcinação, aumenta a capacidade de produção de clínquer, e diminui o consumo de energia (STAUDT, 2000). Segundo

Battye, Walsh e Lee-Greco entre as vantagens da utilização desse processo estão a diminuição da necessidade de calcinação por unidade de produto, melhoria da eficiência térmica do processo, contribuição para redução na emissão de NO térmico e CO<sub>2</sub>, redução ou eliminação da necessidade de fontes minerais (xisto ou argila) e aumento de 15% na produção de clínquer.

#### **4.6.2 Modificação do controle de combustão**

Uma forma eficiente de reduzir a formação do NO<sub>x</sub> é modificando o nível de concentração de oxigênio e a forma com que o combustível é adicionado a combustão.

De acordo com Mantegazza (2004), o controle da combustão para reduzir a formação de NO<sub>x</sub> ocorre através da combustão estagiada do ar de recirculação e uso de queimadores de baixo NO<sub>x</sub>, da combustão estagiada do combustível com uso de pré-aquecedores e pré-calcinadores e combustíveis derivados de pneu, utilização de pré-calcinadores de baixo NO<sub>x</sub> e queima no meio do forno.

##### **4.6.2.1 Combustão estagiada do ar**

Na combustão estagiada utiliza uma parte do ar de combustão (ar primário) para injeção do combustível na zona da chama, e o ar secundário, ar que vem do resfriador, é injetado na zona mais fria. A combustão do combustível pode ocorrer de duas formas, visto que:

A combustão do combustível ocorre em duas regiões distintas. Na primeira região, a combustão é conduzida na zona de chama com baixa concentração de oxigênio na região rica em combustível, onde as altas temperaturas atingidas favorecem as reações de clínquerização. Apesar das altas temperaturas nesta região a formação do NO térmico e do NO do combustível é minimizada pela baixa concentração de oxigênio. Na segunda região, pobre em combustível, o ar (secundário) é adicionado para completar o processo de combustão. Entretanto, a temperatura nesta segunda região é muito menor que na primeira região devido a mistura com o ar secundário frio, assim a formação de NO<sub>x</sub> é minimizada apesar do excesso de oxigênio disponível (SIGNORETTI, 2008).

As reduções nas emissões de NO<sub>x</sub> obtidas na combustão escalonada (estagiada) são observadas em indústrias cimenteiras que possuem fornos com pré-

aquecedores ou pré-aquecedor/pré-calcinador, a utilização desses sistemas propicia um aumento na eficiência energética, já que permite o uso de uma maior quantidade de ar secundário quente, vindo do resfriador de clínquer (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000).

#### **4.6.2.2 Queimadores de baixo NO<sub>x</sub>(LNB)**

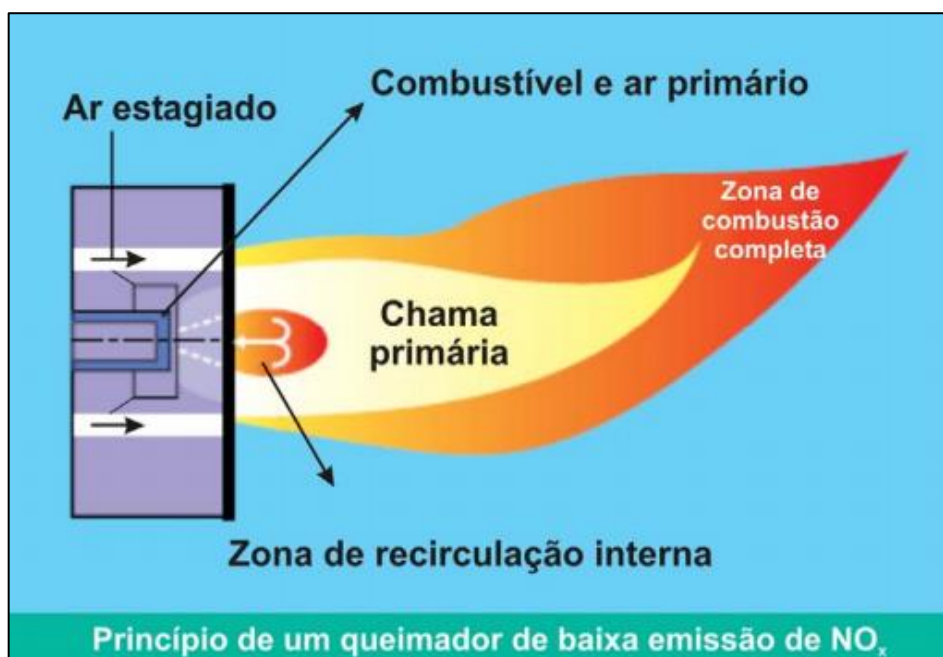
Segundo Signoretti (2008), maçarico ou queimador é o equipamento que processa a queima do combustível no forno de uma cimenteira, seja esse combustível gás, líquido ou sólido. O queimador tem como principal função realizar uma mistura eficiente entre o ar primário e o combustível, para que, a chama fique estável e bem conformada.

Os queimadores com baixa emissão de NO<sub>x</sub> têm como princípio de funcionamento o retardamento da combustão através da entrada de ar e combustível em estágios adequados. A principal característica desses queimadores é diminuição da concentração de oxigênio na seção inicial da chama, apresentando níveis de excesso de ar extremamente baixos. A sequência de uma região rica em combustível seguida de uma pobre, necessárias para a diminuição das emissões de NO<sub>x</sub>, é obtida por meios aerodinâmicos. O uso desses queimadores pode levar a uma diminuição de até 30% nas emissões de NO<sub>x</sub> (RAMOS, 2015).

Segundo Neuffeer e Laney (2007), os queimadores LNB estão na indústria de cimento há mais de 35 anos, com o objetivo de reduzir a turbulência da chama, estabelecer zonas com alta concentração de combustível para combustão inicial e retardar a mistura de combustível/ar.

A FIG. 9 apresenta o esquema de um queimador LNB, o qual sua principal característica é operar com níveis de excesso de ar: 2% queimando gás natural e 10 a 15% queimando resíduo asfáltico (SIGNORETTI, 2008).

Figura 9 - Esquema de um queimador de baixa emissão de NOx



Fonte: SIGNORETTI, 2008.

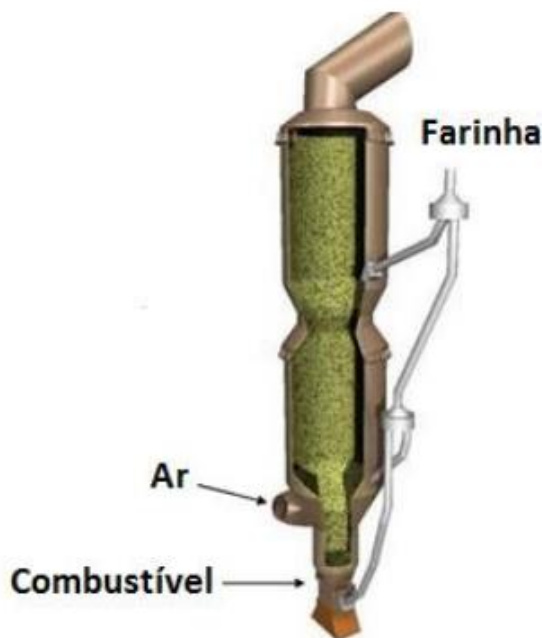
#### 4.6.2.3 Combustão estagiada do combustível

Este método constitui no uso de pré-aquecedores/pré-calcinadores e normalmente queimam pneus inservíveis, borra oleosa, resíduos solventes como combustível complementar (SIGNORETTI, 2008).

Medições feitas em fornos com coprocessamento de pneus inservíveis, mostram reduções nas emissões de NOx de 900 mg/Nm<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub> para 300 mg/Nm<sup>3</sup>. A redução na emissão de NOx se deu possivelmente pela combustão estagiada. Com este método além da combustão primária que ocorre no forno rotativo, há também uma combustão secundária, que ocorre no pré-calcinador queimando parte do combustível a uma temperatura entre 800 a 1100°C, com o objetivo de completar o pré-aquecimento e calcinação da farinha. O CO gerado na zona de combustão secundária, converte o NOx gerado no queimador primário do forno rotativo em N<sub>2</sub>. O restante do combustível é queimado junto com o excesso de oxigênio para garantir que o CO gerado seja oxidado a CO<sub>2</sub>, podendo assim ser liberado na atmosfera (SIGNORETTI, 2008).

De acordo com Ramos (2015), outra alternativa para a redução da emissão de NOx é a instalação de um calcinador em linha, com sistema de baixa emissão de NOx, o combustível é injetado na base do calcinador, abaixo da injeção do ar terciário, essa área chamada de zona redutora, promove a redução do NOx por apresentar uma atmosfera pobre em oxigênio. A temperatura nessa área é controlada pela divisão da entrada da farinha em diferentes pontos do calcinador, como mostra a FIG. 10. Segundo Belato (2013), acima da zona redutora, se encontra o principal reservatório do calcinador, a zona oxidante, esta é dividida em uma ou mais seções, para criar uma turbulência que garanta a mistura da farinha do combustível e do gás, melhorando a transferência de calor e a combustão.

Figura 10 - Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NOx



Fonte: BELATO, 2013.

Os métodos apresentados até agora têm por objetivo a redução da formação do NOx durante o processo de produção do clínquer. Mesmo usando uma ou mais das medidas de controle da formação de NOx, as indústrias podem apresentar alta emissão deste poluente, sendo possível utilizar uma tecnologia de pós-combustão.

### **4.6.3 Sistema de controle com remoção do NOx formado no processo de combustão**

O sistema de controle com ênfase na remoção do NOx formado no processo de combustão é conhecido por uma tecnologia de pós-combustão. Diferente das medidas vistas até agora, que visam evitar a formação do NOx, essa tecnologia elimina o NOx já formado no processo (RAMOS, 2015). De acordo com Belato (2013), existem dois tipos de tecnologia de pós-combustão com objetivos de eliminação do NOx: a redução seletiva catalítica (SCR) e a redução seletiva não catalítica (SNCR).

#### **4.6.3.1 Redução catalítica seletiva (SCR)**

Segundo Queiroz (2006) a redução seletiva catalítica baseia-se na reação do NOx com a amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ) em um leito catalítico a uma temperatura apropriada de 200 - 400°C.

Signoretta (2008) diz que esta tecnologia é baseada em que:

“o NOx pode ser convertido em água e nitrogênio, através da adição de amônia na presença de um catalisador. Alcançam 80 a 90% de eficiência. A sequência operacional deste processo envolve normalmente a diluição da amônia anidra com ar ou vapor sendo em seguida injetada através de um sistema de grade no fluxo de gases quentes que atravessa o leito catalítico onde ocorrem as reações de redução do NOx”.

Os principais catalisadores são uma mistura de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), porque apresentam maior resistência a contaminação de SOx (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000). Alguns outros materiais vêm sendo desenvolvidos para atuarem como catalisadores devido a suas características de suportarem altas temperaturas, como as zeólitas.

A eficiência da tecnologia SCR na remoção do NOx decorre da temperatura, da razão molar  $\text{NH}_3/\text{NOx}$ , e o tempo com que o fluxo gasoso permanece no leito catalítico. O catalisador pode ser inibido por partículas contidas no fluxo gasoso. Na indústria cimenteira por ter uma concentração de particulados elevada, recomenda-se instalar o sistema de redução catalítica após um dispositivo coletor de particulado (SIGNORETTI, 2008).

Para uma produção de clínquer em larga escala, a tecnologia SCR precisa ser melhorada, entre os problemas que precisa ser solucionados estão: alta concentração de particulados nos gases, que são superiores que 500 mg/Nm<sup>3</sup> aproximadamente 0,45 ton/ton de clínquer, técnicas de limpeza do catalisador, a vida útil do catalisador e o custo de investimentos (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000).

#### **4.6.3.2 Redução não catalítica seletiva (SNCR)**

Segundo Signoretti (2008), a redução do NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub> com a injeção de amônia ou ureia, sem utilização de catalisadores, ocorre com as mesmas reações do processo SCR, e reduz o NO<sub>x</sub> em nitrogênio e água.

De acordo com Queiroz (2006), neste processo a amônia ou ureia, são injetados na saída do forno, onde o fluxo gasoso se encontra com temperaturas entre 900 a 1200°C.

A eficiência deste processo depende da temperatura dos reagentes, da mistura do gás no reagente, o tempo de residência do reagente, a razão NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> e a quantidade de enxofre no combustível podendo causar sais de amônia. Podendo alcançar eficiências de 30 a 80% (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000).

A tecnologia SNCR é indicada para uso em fornos com pré-aquecedores/pré-calcinadores, de acordo com o que Signoretti (2008) afirma:

“O princípio da tecnologia SNCR é indicado para o uso em fornos com pré-aquecedores/pré-calcinadores, mas é contra indicado para uso em forno longo via processo seco ou úmido devido a problemas relacionados com altas temperaturas e tempo de retenção dos gases”.

Segundo Neuffer e Lanye (2007), o reagente mais utilizado pela indústria cimenteira na tecnologia SNCR, é uma solução de amônia 20% e apresenta melhores resultados em sistemas com pré-aquecedor e pré-calcinador, onde na maioria dos casos o reagente é injetado.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O interesse pelo tema, a importância e os benefícios adquiridos com a redução da emissão dos óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub>, foram a motivação para que a pesquisa ocorresse. A redução do NO<sub>x</sub> traz vários benefícios para o meio ambiente como a diminuição da chuva ácida e do smog fotoquímico entre outros malefícios.

A pesquisa realizada neste trabalho pode ser classificada, quanto à natureza, como uma pesquisa aplicada, pois busca gerar conhecimentos e propor uma alternativa para reduzir a emissão de um gás nocivo aos seres humanos e ao meio ambiente, quando eliminado em grandes concentrações.

Quanto à forma de abordagem, é quantitativa, pois se utiliza de técnicas que propõe reduzir a quantidade na emissão de NO<sub>x</sub> e a necessidade de não ultrapassar aos limites de emissão estabelecido pelo CONAMA.

Mas também se dá de forma qualitativa, uma vez que a emissão de poluentes está diretamente relacionada à qualidade do ar atmosférico, um aspecto socioambiental muito importante a ser levado em conta.

Quanto aos objetivos, é uma pesquisa exploratória, pois foi realizada uma pesquisa bibliográfica, abrangendo conteúdos encontrados em livros, dissertações, e artigos relacionados ao tema escolhido.

Os métodos utilizados para a redução da emissão de NO<sub>x</sub> foram as tecnologias: redução catalítica seletiva e redução não catalítica seletiva.

A redução não catalítica seletiva consiste na utilização de amônia para a redução do NO<sub>x</sub> em nitrogênio sem a utilização de catalisador.

A redução catalítica seletiva também utiliza amônia para reduzir o NO<sub>x</sub> em nitrogênio, porém com a utilização de catalisadores, sendo os mais utilizados o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Formação dos óxidos de nitrogênio.

Durante o processo de fabricação do clínquer, existem condições favoráveis a formação dos óxidos de nitrogênio (NOx), estas condições são por causa das altas temperaturas alcançadas pelos fornos. A formação do NOx no processo de combustão ocorre por dois mecanismos principais:

- Oxidação do nitrogênio presente no ar de combustão, denominado NOx térmico;
- Oxidação do nitrogênio presente no combustível, denominado NOx do combustível.

#### 6.1.1 NOx térmico

Segundo Signoretti (2008), o principal mecanismo de formação do NOx na fabricação do cimento, é através do NO térmico e ocorre devido as altas temperaturas envolvidas na queima ou nas etapas de formação do clínquer, em conjunto com a atmosfera oxidante do forno, contribuindo para grande formação de NO. Signoretti disse também que a temperatura da fase gasosa, o formato da chama, a taxa de ar de excesso e o tempo de permanência do gás e do material na zona de queima em alta temperatura, estão entre os fatores que favorecem a formação do NOx térmico.

O NO térmico ocorre através da reação homogênea do nitrogênio e oxigênio em fase gasosa e em altas temperaturas. O pesquisador russo Zeldovich, propôs um mecanismo para a formação do NO térmico. Este mecanismo é composto das etapas de reação apresentadas na FIG. 11 (SGNORETTI, 2008).

Figura 11 - Parâmetros cinéticos para a taxa do NOx térmico pelo mecanismo de Zeldovich.

Nº	Reação <sup>a</sup>	A (cm <sup>3</sup> gmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	n	Ea (J/gmol)	Faixa de Temperatura
(1)	$N_2 + O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} NO + N$	$1,36 \times 10^{14}$	0	315900	2000-5000
(2)	$N + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} NO + O$	$6,40 \times 10^9$	1,0	26300	300-3000
(3)	$N + HO \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} NO + H$	$3,8 \times 10^{13}$	0	(não depende de T)	300-2500

$$k = AT^n \exp(-Ea/RT), \text{ cm}^3 \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Fonte: SIGNORETTI, 2008.

De acordo com Hill e Smoot (2000), a terceira equação elementar é conhecida por mecanismo de Zeldovich estendido, é aplicado quando o mecanismo de Zeldovich é subestimado e para avaliar a formação de NO no centro da chama, e é conhecido também como mecanismo térmico quando O e H estão em equilíbrio químico. A primeira reação da FIG.11 é a etapa determinante por causa da sua elevada energia de ativação de 315900 J/gmol.

A taxa de reação para as 3 reações de NO térmico é dada pela equação 6 (SIGNORETTI, 2008).

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2C_O \left[ \frac{k_1 C_{N_2} - \frac{k_{-1} k_{-2} (C_{NO})^2}{k_2 C_{O_2}}}{1 + \frac{k_{-1} C_{NO}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{OH}}} \right] \text{ gmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6)$$

Sendo:  $C_O, C_{NO}, C_{OH}, C_{O_2}$  e  $N_2$  as concentrações das espécies químicas envolvidas e  $k_{-1}, k_{-2}$  são as constantes de velocidades no sentido inverso das reações apresentadas na FIG.11.

Uma equação simplificada é obtida quando se assume que  $k_3(C_{OH})_{eq} \ll k_2(C_{O_2})_{eq}$  e que  $C_{NO} \ll (C_{NO})_{eq}$  onde o índice eq simboliza a condição de equilíbrio químico, a equação torna-se:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2k_1 C_O C_{N_2} \text{ gmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$

Segundo Hill e Smoot (2000), as equações 8 e 9 só são utilizadas quando não se tem o conhecimento da cinética química da oxidação do combustível. Nas zonas mais distantes da chama, onde se tem a combustão secundária o CO é oxidado a CO<sub>2</sub> e assume-se que os átomos de oxigênio (O) estão em equilíbrio com o O<sub>2</sub>.

$$C_O = \sqrt{k_{eq} C_{O_2}} \quad (8)$$

Utiliza-se também uma expressão de equilíbrio parcial para a região central da chama, dito que as concentrações dos radicais O e OH são aproximados por uma rápida reação entre o hidrogênio e o oxigênio, sendo o CO oxidado a CO<sub>2</sub> (SIGNORETTI, 2008).

$$C_O = k_{eq} \frac{C_{O_2} C_{CO}}{C_{CO_2}} \quad (9)$$

A constante de equilíbrio químico é representada por  $k_{eq}$ . As equações (8) e (9) são utilizadas para o cálculo da concentração de O quando as espécies CO, CO<sub>2</sub>, e O<sub>2</sub> encontram-se no equilíbrio químico. De acordo com Signoretti (2008), para a combustão de gás natural e ar, a equação (8), fornece melhores resultados para concentrações de NOx.

Segundo Carvalho e Lacava (2003), outras expressões para o cálculo da concentração de NOx térmico são apresentadas nas equações (10) e (11).

$$[NO]_{térmico,eq} = 4,6 \sqrt{[O_2][N_2]} \exp\left(\frac{10860}{T}\right) \quad (10)$$

Onde [ ] representa a fração molar de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e T é a temperatura expressa em kelvin (K).

$$\frac{d\{NO\}}{dt} = 1,286 \frac{\exp\left(50 - \frac{69090}{T}\right)}{t} [O_2^{1/2}][N_2^{1/2}]p^{1/2} \quad (11)$$

O símbolo { } representa partes por milhão (ppm) e p é pressão dada em atm.

Carvalho e Lacava (2003), disseram que em combustão de combustíveis sem nitrogênio em sua composição, considerações de equilíbrios não fornecem dados confiáveis, pela formação de NO ser muito lenta. Para a utilização da equação (10) de forma confiável, é necessária uma aproximação ao equilíbrio dentro do tempo que o gás permanece na temperatura com pico mais alto.

De acordo com Bailie<sup>6</sup>, 1978 apud Carvalho e Lacava (2003), a TAB.1 apresenta o tempo gasto para a concentração de NO chegar a 500 ppm em diferentes temperaturas resultantes da queima de um gás com 3% de O<sub>2</sub> e 75% de N<sub>2</sub>.

Tabela 1 - Tempo gasto para formar 500 ppm de NO em um gás com 3% de O<sub>2</sub> e 75% de N<sub>2</sub>

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Valor de equilíbrio	% do equilíbrio
1316	1370	550	91
1538	16,2	1380	36
1760	1,1	2600	19
1982	0,11	4150	12

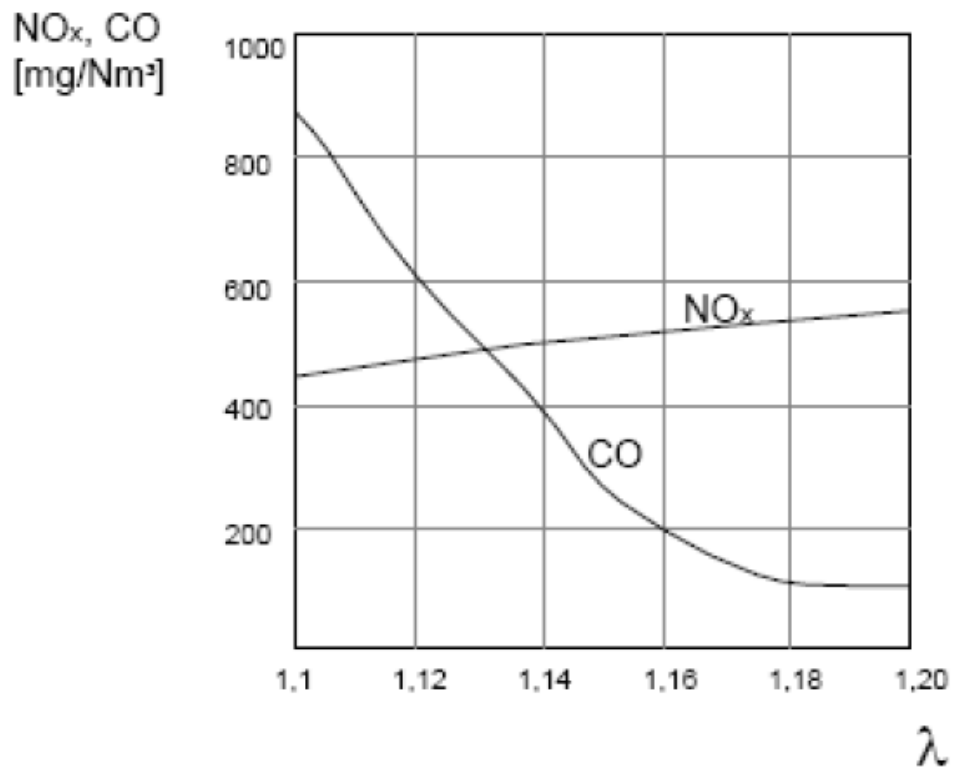
Fonte: Carvalhoe Lacava, 2003.

Segundo Hill e Smoot (2000), quando a temperatura da chama esta a cima de 1800K, aproximadamente 1527°C, a rota térmica se torna um mecanismo primário de formação de NOx, abaixo desta temperatura a formação de NOx é reduzida, pois as reações térmicas são mais lentas, a formação de NO também é muito menor no interior da chama devido a baixa concentração de oxigênio.

De acordo com Signoretti (2008), “A literatura tem demonstrado através de estudo experimental que a concentração dos NOx térmicos cresce linearmente com a concentração do oxigênio atômico e exponencialmente com a temperatura” como é mostrado nas FIG.12 e FIG.13

---

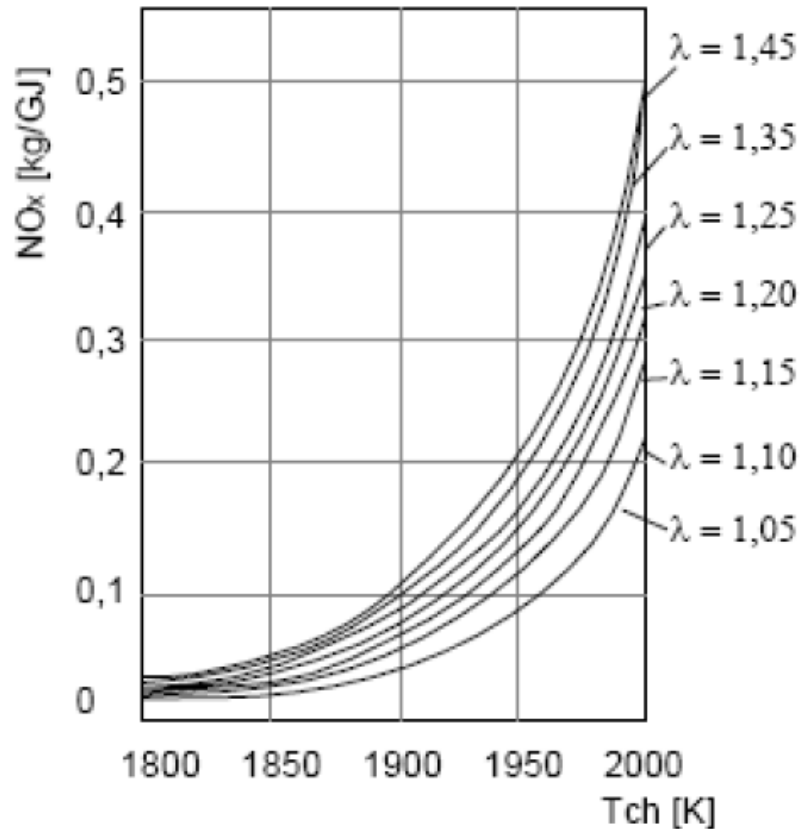
<sup>6</sup>BAILIE, R.C. Energy Conversion Engineering. Reading, Mass.: AddisonWesley Publishing Company, 1978

Figura 12 - Emissão de NOx em função do coeficiente de excesso de ar  $\lambda$ 

Fonte: SIGNORETTI, 2008.

A concentração de NOx térmico aumenta com o aumento do excesso de ar  $\lambda$ , pode se observar também a diminuição da concentração de CO, devido a queima incompleta do combustível para valores baixos do excesso de ar.

Figura 13 - Emissão de NOx térmico em função da temperatura e do coeficiente de excesso de ar para combustíveis sólidos.



Fonte: SIGNORETTI, 2008.

Observa-se um crescimento exponencial da emissão de NOx com o aumento da temperatura da chama e pode notar também que a emissão é maior com o aumento do coeficiente do excesso de ar.

### 6.1.2 NOx do combustível

De acordo com Hill e Smoot (2000), o NO do combustível se forma durante a combustão através da oxidação do nitrogênio do combustível, isso ocorre geralmente pela formação de HCN e/ou NH<sub>3</sub> e oxidado a NO e posteriormente reduzido a N<sub>2</sub> como já foi mostrado nas equações (4) e (5).



Segundo Signoretti (2008), “O nitrogênio contido no combustível é liberado durante o processo de volatilização. Uma fração do nitrogênio é rapidamente convertida a HCN e a porção restante do nitrogênio do combustível reage para formar  $\text{NH}_3$ ”. As espécies HCN e  $\text{NH}_3$  reagem e formam NO ou  $\text{N}_2$ , vai depender da condição do local, ou seja, em regiões com pouco combustível, baixa concentração de nitrogênio, as espécies serão oxidadas em NO, já em regiões com muito combustível, alta concentração de nitrogênio, as espécies contendo nitrogênio serão reduzidas em  $\text{N}_2$ . Sendo assim uma forma de se controlar as emissões de NO, pode ser controlar o ambiente do local onde o nitrogênio é liberado do combustível (SIGNORETTI, 2008).

Através de reações homogêneas e heterogêneas o NO pode ser reduzido a  $\text{N}_2$ , sendo as reações homogêneas as rotas principais no processo de redução do NO. A redução via reação homogênea explica a sensibilidade da concentração do NO com a relação estequiométrica local. Em região rica em combustível, contem menos oxigênio disponível para a formação de NO, e contem mais espécies com nitrogênio disponíveis para a redução homogênea do NO a  $\text{N}_2$  (SIGNORETTI, 2008).

O NO do combustível se forma mais rápido do que o NO térmico por causa das ligações N-H e N-C serem mais fáceis de romper do que as ligações triplas do nitrogênio molecular que devem ser quebradas para a formação do NO térmico (HILL; SMOOT, 2000). Os fatores que influenciam a formação do NO do combustível podem ser evidenciados por:

Entre os fatores que influenciam a formação do NO do combustível estão: a geometria do queimador, técnicas de contato entre o combustível e o ar, altas taxas de misturas, concentração de nitrogênio no combustível, ritmo de volatilização e queima do combustível e temperatura da fase gasosa (SIGNORETTI, 2008).

Segundo Hill e Smoot (2000), quando a mistura se torna mais rica em combustível o efeito da mistura ar/combustível tende a diminuir. O CO tem influência no processo de redução do NO através dos radicais OH, H, O formados pela redução do CO. Alguns autores propuseram mecanismos para a taxa de reação global de NO do combustível, alguns destes mecanismos e os parâmetros cinéticos podem ser vistos na TAB.2.



Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NOx do combustível

Reação <sup>a</sup>	Autor	A	Ea (J/gmol)
HCN+O <sub>2</sub> →NO+...	DeSoete	1,0 x 10 <sup>10</sup>	280300
HCN+NO→N <sub>2</sub> +...	DeSoete	3,0 x 10 <sup>12</sup>	251000
HCN→NH <sub>3</sub> +...	Mitchel e Tarbell	1,94 x 10 <sup>15</sup>	328500
NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> →NO+...	DeSoete	4,0 x 10 <sup>6</sup>	133900
NH <sub>3</sub> +NO→N <sub>2</sub> +...	DeSoete	1,8 x 10 <sup>8</sup>	113000

<sup>a</sup>  $k = A \exp(-E_a/RT)$

Fonte: Signoretti, 2008.

Combustíveis como solventes orgânicos, que são derivados de resíduos, podem conter grandes concentrações de nitrogênios dependendo das espécies químicas que contem no combustível a ser queimado. Por causa da grande dificuldade de identificar o NOx do combustível separadamente do NOx térmico as medidas de concentrações indicam um NOx total formado no processo. Os óxidos de nitrogênio provenientes do combustível começam a se formar a 900 – 1000 K e a 1600 K podem ser cerca de 70-80% da emissão total de NOx (SIGNORETTI, 2008).

## 6.2 Controle da emissão de NOx

O NOx emitido pelos fornos de clínquer pode ser controlado durante o processo de combustão ou depois que este está completo. O controle das emissões de NOx durante o processo de combustão, é normalmente um processo mais barato, porém pode afetar a eficiência do processo ou até mesmo aumentar as emissões de outros poluentes, como por exemplo o CO. Já as técnicas de controle da emissão após o processo de combustão têm a utilização de reagentes em regime específicos de temperaturas que reduzem o NOx, sobre a ação ou não de catalisadores, no entanto são técnicas com alto valor (CARVALHO; LACAVA, 2003).

### 6.2.1 Controle da emissão de NOx durante o processo de combustão

Segundo Neuffer e Laney (2007), os principais objetivos do controle do processo são a estabilização dos parâmetros de processos e a estabilização das

condições do forno, o que leva a uma melhor eficiência energética, reduzindo o consumo de calor, melhora a qualidade do clínquer, e aumenta a vida útil dos equipamentos da fábrica de cimento. Disseram também que outro benefício do controle do processo é a redução de emissões de NOx, por causa da maior eficiência de combustível.

#### **6.2.1.1 Controle de temperatura de combustão e excesso de ar**

Battye, Walsh e Lee-Greco (2000), disseram que o contínuo acompanhamento das emissões de O<sub>2</sub> e CO nos gases de escape do forno de clínquer indica a quantidade de excesso de ar. Com uma determinada quantidade de excesso de ar, as emissões de NOx aumentam com o aumento da temperatura da zona de combustão. Uma zona de combustão típica em um forno, o intervalo de temperatura é de cerca de 1430°C a 1540°C, a fase gasosa pode chegar a temperaturas maiores do que 1700°C. Manter a zona de combustão a uma temperatura mínima necessária, irá reduzir tanto a energia gasta no processo quanto as emissões de NOx. Disseram ainda que além da temperatura também é necessário manter uma atmosfera oxidante na zona de queima, para manter a qualidade do clínquer produzido.

Um teste realizado em um forno de clínquer mostrou que as emissões de NOx podem ser reduzidas em aproximadamente em 15%, apenas reduzindo os níveis de oxigênio dos gases de escape de 2 para 1%.

Duckett<sup>7</sup> (2000 apud SIGNORETTI, 2008, p.122), disse que um experimento mostrou uma redução na emissão de NOx, mantendo se o excesso de oxigênio abaixo de 2 a 3% em base seca no fluxo gasoso. Disse ainda que a redução da emissão de NOx através da redução do excesso de ar depende das condições do combustível e do queimador. A redução do NOx se dá devido à baixa concentração de oxigênio na chama, onde se tem alta taxa de formação de NOx, o efeito da baixa

---

<sup>7</sup>DUCKETT, E. J. **NOx controls for steel industry sources**, Aise Steel Technology. 2002. April pp 43-52

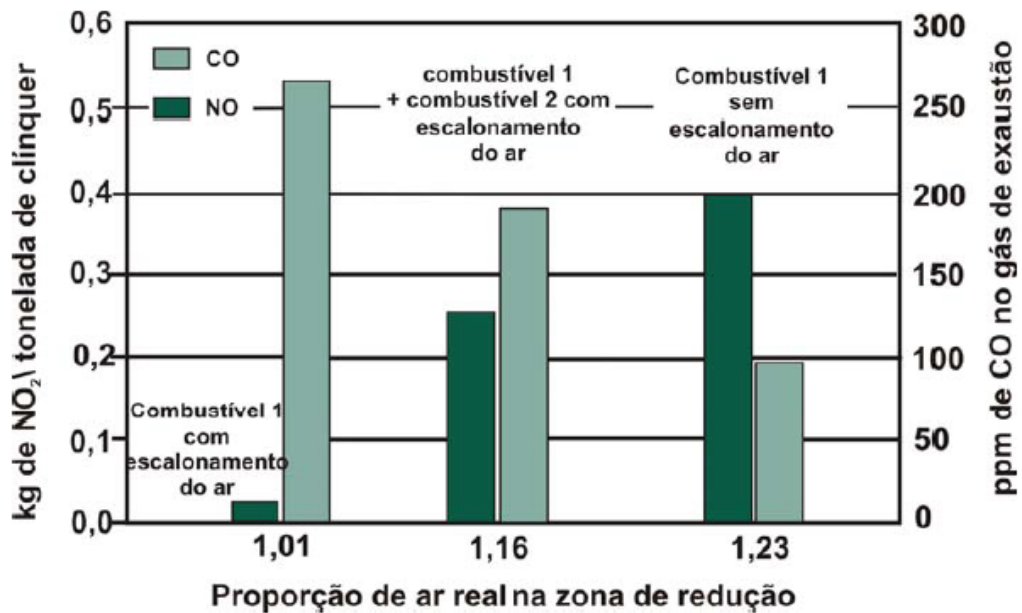
concentração de oxigênio é compensado pelo aumento do NO térmico devido a alta temperatura.

Outra forma de se controlar as emissões de NO<sub>x</sub> é através da combustão estagiada do combustível ou do ar, o que consiste na combinação de regiões ricas e pobres na zona de queima ou no pré-calcinador, evitando assim condições favoráveis de temperatura e concentrações para a formação do NO<sub>x</sub>. O estagiamento nada mais é do que a injeção do ar ou do combustível de forma fracionada (CARVALHO; LACAVA, 2003).

O estagiamento do ar permite que a combustão ocorra em duas zonas distintas. Na primeira zona a combustão inicial e conduzida em uma região de chama pobre em oxigênio e rica em combustível. Esta zona fornece as altas temperaturas necessárias para realizar as reações de formação do clínquer, porém a falta de oxigênio diminui a formação do NO<sub>x</sub> térmico e do combustível. Na segunda zona, o ar secundário, vindo do resfriador, é adicionado para completar a combustão. No entanto, a temperatura nesta segunda zona é muito inferior à primeira zona, devido a mistura do ar secundário mais frio, por tanto a formação do NO<sub>x</sub> é minimizada apesar do excesso de oxigênio disponível (Battye; Walsh; Lee-Greco, 2000).

A FIG.14 representa uma comparação da formação de NO<sub>x</sub> e emissões de CO no pré-calcinador com e sem combustão estagiada de ar. Foi utilizado como parâmetro a proporção de ar, definida como a razão entre o ar disponível para a combustão e o ar estequiométrico. O ar disponível é calculado a partir do excesso de ar fornecido ao processo (SIGNORETTI, 2008).

Figura 14 - Formação de NO no pré-calcinador e emissão de CO em função da proporção real de ar na zona de redução



Fonte: SIGNORETTI, 2008.

Pode-se observar na FIG.17 que a queima do combustível 1 sem a utilização da combustão estagiado de ar, tem valor de 1,23 na proporção de ar real, com formação de NO<sub>x</sub> no pré-calcinador de 0,4 kg NO<sub>2</sub>/ton. de clínquer produzido e emite cerca de 100 ppm de CO. Já utilizando a combustão estagiada de ar a proporção de ar pode chegar a 1,01, gerando uma significativa redução na formação de NO<sub>x</sub>.

### 6.2.1.2 Queimadores Low-NO<sub>x</sub> (LNB)

Segundo Ferrreira e Oliveira (2011), o princípio de funcionamento de um queimador de baixo NO<sub>x</sub> é baseado no retardamento da combustão através da entrada de ar e combustível em estágios adequados, obtendo assim uma combustão mais controlada.

De acordo com Signoretti (2008), a tecnologia empregada nos queimadores LNB, utiliza-se da diminuição da concentração de oxigênio na seção inicial da chama, onde acontece a ignição e a combustão de voláteis. Neste tipo de queimador as regiões rica e pobre em combustíveis são obtidas por meios aerodinâmicos, de

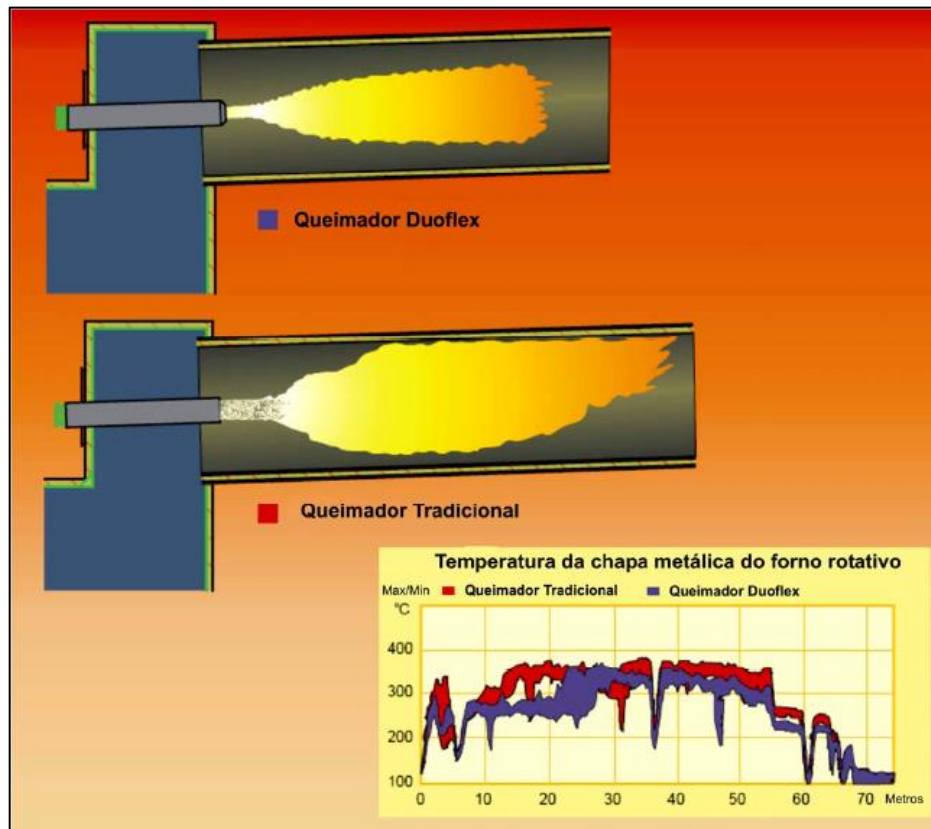
modo que se diferencia da combustão estagiada, onde a injeção de combustível e ar são feitas por locais diferentes. De acordo com Battye, Walsh e Lee-Greco (2000) a utilização de queimadores de baixa emissão de NOx reduzem as emissões em até 30%. A principal característica destes queimadores é operar com níveis de excesso de ar baixos 2% quando operando com gás natural e cerca de 10 a 15% quando queima resíduo asfáltico (GARCIA, 2002 apud SIGNORETTI, 2008)<sup>8</sup>.

Na FIG.15 é possível ver um esquema de um forno rotativo que utiliza um maçarico Duoflex® do fabricante FLSmidth e um maçarico convencional, junto com o perfil de temperatura do casco externo forno. Podemos observar que o queimador Duoflex® proporciona uma chama mais estreita e curta e percorre o eixo axial do forno. No queimador tradicional vê-se uma chama longa e difusa, o que acarreta problemas de instabilidade na operação e eleva a temperatura do casco do forno.

---

<sup>8</sup>GARCIA, R. I. (2002), **Caracterização dos princípios materiais envolvidos em uma produção industrial de cimento portland utilizando co-processamento de resíduos**, Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC- Rio, 132p.

Figura 15 - Forno rotativo operando com queimador Duoflex® de baixa emissão de NOx e um queimador tradicional e o perfil de temperatura do casco do forno



Fonte: SIGNORETTI, 2008.

### 6.2.2 Controle da emissão de NOx após o processo de combustão

Segundo Carvalho e Lacava (2003), uma estratégia para reduzir as emissões de NOx é a conversão do NO em N<sub>2</sub> pela ação da amônia (NH<sub>3</sub>), a eficiência deste método depende da temperatura da região onde a amônia é injetada, do tempo de residência após a injeção, da concentração de NO nos gases de combustão e da quantidade de amônia injetada.

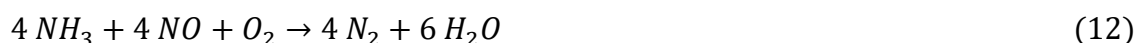
Este método baseia-se na tecnologia de pós-combustão e tem por objetivo a eliminação do NOx após sua formação no processo de combustão. Existem dois tipos de remoção pós-combustão: redução seletiva catalítica (SCR) e redução seletiva não catalítica (SNCR) (SIGNORETTI, 2008).

### 6.2.2.1 Redução seletiva catalítica (SCR)

Esta tecnologia fundamenta-se no fato de que o NOx pode ser convertido em água e nitrogênio, utilizando amônia na presença de um catalizador, alcançando de 80 a 90% de eficiência. De acordo com Signoretti (2008), essa tecnologia apresenta:

A sequência operacional deste processo envolve normalmente a diluição da amônia anidra com ar ou vapor sendo em seguida injetada através de um sistema de grade no fluxo de gases quentes que atravessa o leito catalítico onde ocorrem as reações de redução do NOx.

As suas principais reações são:



A equação 12 é a reação dominante, pois 90 a 95% das emissões de NOx estão na forma de NO. Segundo Battye, Walsh e Lee-Greco (2000), a temperatura ideal para as reações catalíticas depende do catalisador utilizado e geralmente é de 300 a 400°C. Para se alcançar uma eficiência de 80 a 90% de redução de NOx, é necessária uma razão molar de NH<sub>3</sub>/NOx de 1.05-1.1:1.

Os catalizadores podem ser desativados pelas partículas presentes nos gases de combustão, na fábrica de cimento a presença de álcalis, fuligem bem como o dióxido de enxofre nos gases de escape, pode ser um motivo de preocupação para esta tecnologia.

### 6.2.2.2 Redução seletiva não catalítica (SNCR)

De acordo com Signoretti (2008), a redução do NOx a N<sub>2</sub> ocorre por injeção de amônia ou ureia sem catalisador, ocorre nas mesmas reações do processo SCR e reduz o NOx à água e nitrogênio. Battye, Walsh e Lee-Greco (2000), disseram que essa abordagem evita os problemas associados à incrustação do catalisador, porém exige a injeção dos reagentes a uma temperatura entre 870-1090°C, a esta temperatura a ureia decompõe-se para produzir amoníaco, responsável pela redução do NOx.

Segundo Neuffer e Laney (2007), o processo SNCR fundamenta-se na injeção de amoníaco na forma de água de amônia ou ureia no gás de combustão, sendo a solução aquosa de amônia o reagente mais utilizado para fornos de cimento

e é mais eficaz para aplicações em fornos de cimento PH/PC. O desempenho do sistema depende da temperatura, do tempo de residência, da turbulência, teor de oxigênio. O SNCR remove o NO<sub>x</sub> por um processo em duas etapas, como se segue:



Na equação (14) a amônia reage com os radicais OH disponíveis para formar os radicais de amina e água, em seguida a amina reage com os óxidos de nitrogênio para formar N<sub>2</sub> e água como mostrado na equação (15).

Ainda de acordo com Neuffer e Laney (2007), essas duas etapas são expressas da seguinte forma:



Sendo a equação (16) a reação predominante visto que 90 a 95% do NO<sub>x</sub> esta na forma de NO.

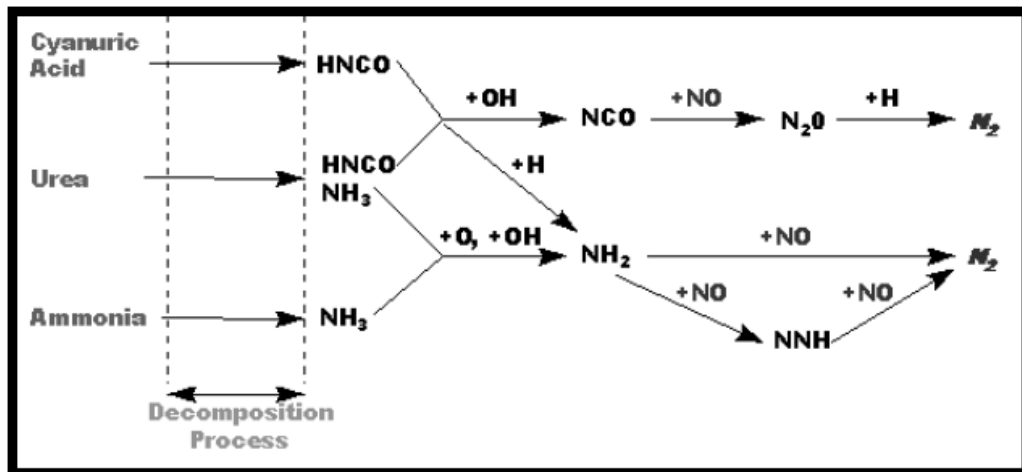
Essas equações sugerem que a tecnologia SNCR funciona melhor em uma atmosfera oxidante, considerando que a equação (18) mostra que em uma atmosfera redutora o CO compete com a amônia pelos radicais de OH disponíveis, inibindo assim a reação (14):



A amônia e a ureia podem seguir vários caminhos até a redução a N<sub>2</sub> como mostrado na FIG.16.



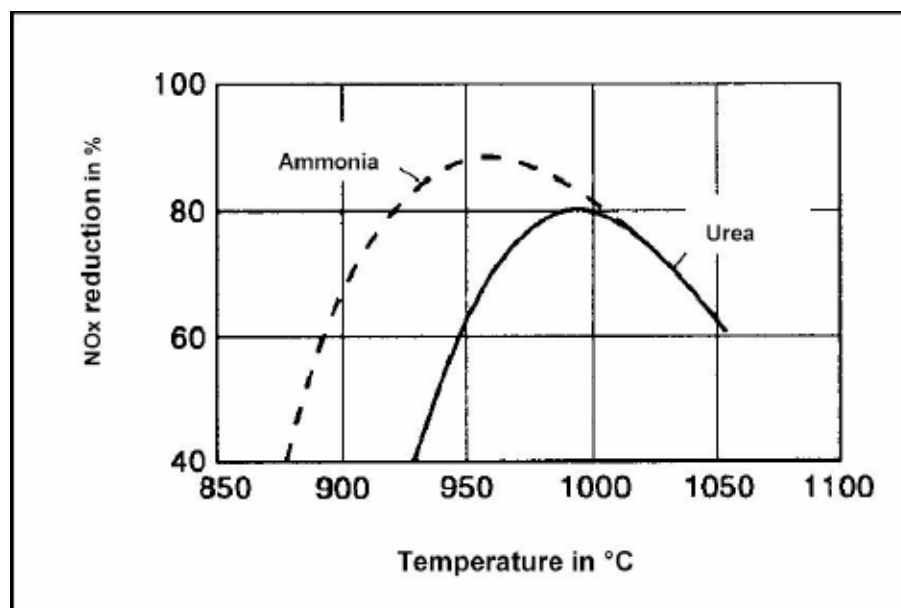
Figura 16 – Dissociação de ureia e amoníaco e vias de redução



Fonte: HORTON; LINERO; MILER, 2006.

Na FIG.17 pode-se ver a eficácia da redução do NO<sub>x</sub> com a utilização da amônia e ureia em fornos de clínquer.

Figura 17 - Eficiência de redução do NO<sub>x</sub> com amônia e ureia.



Fonte: HORTON; LINERO; MILER, 2006.

Podemos notar que a utilização da amônia requer menores temperaturas entre 870 a 1000°C e alcança uma eficiência de redução superior a obtida com ureia.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No mundo atual o grande número de indústrias e o aumento do padrão de vida das sociedades tem sido acompanhado pelo aumento da geração de resíduos, sendo hoje um dos maiores problemas ambientais. E com o aumento das restrições, cada vez mais severas impostas ao descarte destes resíduos, foi preciso encontrar soluções para o descarte destes. O coprocessamento tornou-se uma das principais opções devido à viabilidade e à grande demanda das indústrias de cimento.

Na indústria de cimento uma das grandes preocupações é com a poluição ambiental, um forte agente poluidor são as emissões de NO<sub>x</sub>, sendo este causador de grandes impactos ambientais como contribuição para a formação da chuva ácida, destruição da camada de ozônio e a formação do smog, no corpo humano o NO<sub>x</sub> diminui a capacidade de transporte de oxigênio no organismo.

No desenvolvimento deste trabalho, com a realização da revisão de literatura, foram adquiridos muitos conhecimentos, foram analisadas as sistemáticas de formação do poluente gasoso NO<sub>x</sub> e alternativas para a redução da emissão do mesmo. Observou-se que a formação de NO<sub>x</sub> ocorre através de dois mecanismos principais conhecidos como NO<sub>x</sub> térmico e NO<sub>x</sub> do combustível. O NO<sub>x</sub> térmico acontece pelas altas temperaturas alcançadas pelos fornos de clínquer em conjunto com a atmosfera oxidante dos fornos, e é o principal mecanismo de formação de NO<sub>x</sub> na fabricação de cimento. O NO<sub>x</sub> do combustível é gerado através da oxidação do nitrogênio presente no combustível.

Com relação à emissão de NO<sub>x</sub>, observou-se que esta pode ser controlada durante o processo de combustão ou após este estar completo. Durante a combustão é possível controlar a formação do NO<sub>x</sub> controlando alguns parâmetros de operação como o controle da temperatura de combustão e a quantidade de excesso de ar, há também a combustão estagiada onde a farinha, o combustível ou o ar são injetados em pontos diferentes gerando assim condições desfavoráveis a formação do NO<sub>x</sub>. Pode-se ainda utilizar os queimadores Low-NO<sub>x</sub>. Se, contudo, as emissões de NO<sub>x</sub> permanecerem acima do permitido pela legislação é preciso utilizar-se das técnicas de redução de NO<sub>x</sub> após a combustão, que é a redução do

NO em  $N_2$  através da ação da amônia ( $NH_3$ ) com utilização de um catalisador (SCR) ou sem utilização de catalisador (SNCR).

Com a poluição ambiental como foco no cenário atual, e para a melhoria da qualidade de vida da população em geral, a redução das emissões deste poluente gasoso é de grande importância socioambiental.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Uma breve história do cimento portland**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

BATTYE, R.; WALSH, S.; LEE-GRECO, J. **NOx control technologies for the cement Industry: Final report**. 123p. USEPA, Chapel Hill, 2000.

BELATO, M. N. **Análise da geração de poluentes na produção de cimento portland com o coprocessamento de resíduos industriais**. 2013. 192p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

CARPIO, R. C. **Otimização no co-processamento de resíduos na indústria do cimento envolvendo custos, qualidade e impacto ambiental**. 2005. 194p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

CARVALHO, J. A. de.; LACAIVA, T. **Emissões em processos de combustão**. 137p. UNESP, São Paulo, 2003.

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland**. 1993. 171 p. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo Instituto de Geociências, São Paulo, 1993

CEMBUREAU. **Alternative fuels in cement manufacture – Technical and environmental review**. 2015. Disponível em: <<http://www.cembureau.br>>. Acesso em: 15 mar. 2017

CIMENTO NO BRASIL. **Cimento.org o mundo do cimento, 2013**. Disponível em: <<http://cimento.org/cimento-no-brasil/>>. Acesso em: 19 mar. 2017.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos**.

FARENZENA, H. **Introdução ao processo de moagem**. Disponível em: <<http://blogdocumento.blogspot.com.br/2011/06/clinquer-fonte-eng-helio-farenzena.html>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

FERREIRA, T. dos. S; PHILIPPI, D. A; NUNES, M.F. o coprocessamento na produção de cimento portland: causas das paradas não programadas. **Simpoi**, p. 1-15, 2011.

FLSmidth. **Formação de NOx e SOx durante a combustão**. 34p, 2000.

GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e operações unitárias da indústria química**. Rio de Janeiro: Ciência Modera. 2011. 417p.

HILL, S. C.; SMOOT, L. D. **Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems**.42p. Brigham Young University, Provo, USA, 2000.

HORTON, J.; LINERO, A.; MILER, M. **Use of SNCR to control emissions of oxides of nitrogen from cement plants**. 29p. Florida, 2006.

JULIÁ, A. F. **Desenvolvimento de um modelo de simulação para dimensionamento de um sistema integrado pátio-porto na cadeia de minério de ferro**. 2010. 167 p. Dissertação de especialização – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

LORENZ, A. **A indústria de cimento no Brasil**.2012.Disponível em: <<http://ibar.com.br/refratarior/Refratario/DIA%2017OUT/00%20ABERTURA.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2017.

MAFRA, M. R. **Estudo da influência do número de rotação na formação de NOx em uma câmara de combustão cilíndrica**. 2000. 119p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MANTEGAZZA, E. **Aspectos ambientais do coprocessamento de resíduos em fornos de produção de clínquer no estado de São Paulo**. 366p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

NEUFFER, B.; LANEY, M. **Alternative control techniques document update – nox emissions from new cement kilns**.129p. USEPA, North Carolina, 2007.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5 ed. São Paulo: Bookman. 2016. 888p.

PEREIRA, M. F. **Estudos sobre os tipos de cimentos comercializados em Campo Mourão**. 2012. 60p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Construção Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2012.

POLO, J. **Sistemas de SCR, SNCR ou sistemas de SNCR/SCR híbridos**. Disponível em: <<http://www.yarabrasil.com.br/reducao-de-nox/reducao-de-nox-para-plantas-industriais/sncr-sistemas/>>. Acesso em: 03 jun. 2017.

QUEIROZ, W. B. **Cinética de redução de NOx pelo ácido amino sulfâmico: modelagem e desenvolvimento**. 2006. 147p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

RAMOS, M. D. **Estudo da formação e emissão de poluentes na atmosfera originários do coprocessamento de resíduos em fábricas de cimento.** 2015. 125p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2015.

RIBEIRO, C. L. R. **Co-Processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer.** 2000. 61p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Franca, Franca, 2000.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais usos e especificações.** ed. 2. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2008. cap.16, p. 363-391

SIGNORETTI, V.T. **Controle das emissões de NOx, SOx e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento.** 2008. 105p. Tese de Doutorado – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

SIGNORETTI, V.T.; SILVA, R.J. da. Formação de NOx em Fornos Rotativos de Produção de Clínquer da Indústria do Cimento. **Proceedings of the 11th brazilian congress of thermal sciences and engineering - ENCIT 2006 Braz. Soc. Of mechanical sciences and engineering – ABCM,** Curitiba, 12p. Dez. 5-8, 2006.

SILVA, R. J. da. **Análise energética de plantas de produção de cimento portland.** 1994. 259p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **SNIC 50 anos.** Disponível em: <[http://www.snic.org.br/pdf/Historia\\_do\\_Cimento\\_no\\_Brasil.pdf](http://www.snic.org.br/pdf/Historia_do_Cimento_no_Brasil.pdf)>. Acesso em: 19 mar. 2017

SOUZA, J. M. de. **Estudo do comportamento químico durante a formação de anéis de clínquer em fábrica de cimento.** 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

STAUDT, J. **Status report on NOx for industrial boilers, gas turbines, internal combustion engines and cement kilns; control technologies and cost effectiveness.** 219p. NESCAUM, Boston, 2000.

The EuropeanCementAssociation CEMBUREAU. **Brussels,** 2015. Disponível em: <<http://www.cembureau.be/>> Acesso em: 26 mar. 2017

TOSTA, L. I.; SOUZA, A. C. de.; SILVA, R. J. da. Gestão da Energia na Produção de Cimento Portland com uso de Mineralizadores e Combustíveis Alternativos. **ENEGEP,** Foz do Iguaçu, 10p. Out. 9-11, 2007.

VALADÃO, G. E. S.; ARAUJO, A. C. **Introdução ao tratamento de minérios.** 1 ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007. 234 p.

VOTORANTIM CIMENTOS. **Coprocessamento.2009.** Disponível em:  
<<http://www.votorantimcimentos.com.br>> Acesso em: 06 mai. 2017.