



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE FLUORETO NA ETAPA DE QUEIMA

Elita Urano de Carvalho
Humberto Gracher Riella

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



Estudo da Liberação de Fluoreto na Etapa de Queima

Elita Urano de Carvalho¹, Humberto Gracher Riella²,

RESUMO

Dentre a grande quantidade de gases emitidos dos fornos, no processo produtivo de indústria cerâmica, estrutural e de revestimento cerâmico, o fluoreto é essencialmente importante, durante a queima das matérias primas. O presente trabalho, objetivou avaliar a capacidade de liberação de fluoretos em argilas com diferentes composições mineralógicas através dos ensaios de determinação do efeito da taxa de aquecimento e temperaturas de queima. Verificou-se que o fator decisivo de emissão de fluoreto ocorre no intervalo de temperatura de 900 a 100⁰C, ou seja na faixa de alta porosidade das peças, fato este, que facilita a liberação de fluoreto. Depois de alcançada a temperatura de vitrificação superficial, o que equivale uma porosidade aberta inferior a 10%, somente pequena quantidade de fluoreto é liberado, mesmo para tempos longos de queima

Palavras Chaves: flúor, indústria cerâmica

1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP, Pesquisadora do Centro do Combustível Nuclear; Doutora em Tecnologia Nuclear – Materiais.

2 – Professor Titular do Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Doutor em Engenharia Química.

1. INTRODUÇÃO

Devido à natureza perdulária dos processos industriais atuais, o mundo enfrenta as três crises que ameaçam estropear a civilização no século XXI : a deterioração do meio ambiente natural; a dissolução contínua das sociedades civis na ilegalidade; e a falta da vontade pública necessária para mitigar o sofrimento humano e promover o bem-estar. Os três problemas tem o desperdício como causa comum. Aprender a lidar de forma responsável com este desperdício é uma solução comum, uma solução raramente reconhecida, muito embora se apresente de forma cada vez mais clara.

A ciência dá às empresas a base necessária para compreender a economia emergente dos sistemas vivos e dos serviços dos ecossistemas. Em termos científicos não existe o fenômeno denominado produção, o que há é transformação. Pouco importa como são usados, espalhados ou dispersados os recursos ou a energia, sua soma permanece essencialmente a mesma, como dita a Lei da Conservação da Matéria e da Energia. Esta Lei é de grande interesse significando que o termo “consumo” não passa de uma abstração, visto que o consumo econômico não cria nem destrói matéria, limitando-se a modificar-lhe a localização, a forma e o valor, ou seja, as mesmas toneladas que foram extraídas do solo como recursos e, depois, tratadas, transportadas, transformadas em bens e distribuídas aos consumidores, voltam a ser expelidas como lixo ou disseminadas na forma de poluição.

O impacto de uma atividade industrial no meio ambiente pode se manifestar de três formas:

- ♦ contaminação atmosférica,
- ♦ efluentes líquidos e
- ♦ resíduos sólidos.

A indústria cerâmica dedica um esforço na prevenção e controle da contaminação. A modernização das instalações produtivas tem permitido reduzir a emissão de contaminantes gasosos de um modo substancial, tanto pela implantação do processo de queima rápida (monoqueima, biqueima rápida, etc.) assim como a utilização de gás natural, como fonte de energia mais limpa e com menos resíduos. No entanto, todo este esforço não é suficiente, principalmente nos núcleos com alta concentração industrial.

Ao longo do processo produtivo a indústria cerâmica produz uma série de emissões que dependendo da etapa em que são geradas tem suas características mais ou menos definidas. Durante a queima do material cerâmico, substâncias voláteis são liberadas, junto ao fluxo de gases. O dióxido de carbono, dióxido e trióxido de enxofre, fluoreto e cloreto emitidos são provenientes dos minerais utilizados como matéria-prima.

A liberação de compostos de fluoreto ocorre em uma faixa de temperatura em torno de 900⁰C. Os compostos de fluoreto emitidos são principalmente HF, e em alguns casos, sublimados, como fluorsilicato de amônio, de cálcio, sódio e fluoretos sólidos especialmente CaF₂. Embora exista um desconhecimento da distribuição destes materiais, o processo responsável para isto infelizmente não foi ainda pesquisado¹⁻⁷.

Compostos de enxofre são formados pela oxidação ou hidrólises dos componentes presentes na matéria-prima. Estão representados no fluxo de gases,

como SO_2 e SO_3 assim como sulfatos de cálcio (CaSO_4). Óxidos nitrosos são produzidos pela combustão e pela hidrólise proveniente das argilas e do combustível^{1-3,8,9}.

Os cloretos são liberados durante a queima, normalmente quando utiliza-se como matéria-prima, argilas sedimentares. Os cloretos presente no fluxo de gases estão na forma de FeCl_3 e HCl . A poeira contida no fluxo de gás consiste de partículas de areia e argilas assim como de sulfatos e cloretos^{1,8,9}.

Para a indústria cerâmica e vidros não existe uma legislação específica em matéria de contaminação atmosférica e mais especificamente a contaminação de fluoreto. Não obstante deve ser observada a Portaria nº 11 da Cetesb de 10/07/2003, onde a questão é abordada indicando um padrão de emissão de $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ de fluoreto, tendo como base 18% de oxigênio.

A importância da determinação do íon fluoreto em argilas, utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica, decorre deste emissor ser descartado ao meio ambiente durante a queima das peças cerâmicas, cujos valores absolutos, lançados para os ductos de exaustão, estão registrados em torno de 0,1-0,8kg/h.

Em qualquer das emissões provenientes dos fornos, nos diversos processos de fabricação, as concentrações de fluoreto estão sempre presentes em níveis superiores ao padrão de emissão permitido pela legislação utilizada como referência. As concentrações de fluoreto medidas estão na faixa de 14,16 – 71,42 mg/Nm^3 .

O homem sempre utilizou as argilas no decorrer de seu desenvolvimento, seja no seu uso na agricultura, na indústria e na cultura, sem a menor preocupação, devido à abundância de recurso, facilidade de manipulação e extração.

As argilas são materiais de natureza e origem muito variadas, de um número de diferentes minerais. A técnica de difratometria de raios X indica que as argilas são constituídas, predominantemente, por um grupo de substâncias cristalinas, essencialmente, silicatos de alumínio hidratados. Dificilmente os materiais argilosos apresentam-se puros, em geral, são encontrados misturados a outros minerais não argilosos. Um dos componentes mais comuns nas argilas é a sílica, na forma de quartzo ou outra forma cristalina ou amorfa¹⁰.

Os carbonatos também são muito freqüentes. O tipo de carbonato mais comumente encontrado é a calcita (CaCO_3), podendo-se encontrar pequenas quantidades de magnesita (MgCO_3), e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)¹⁰.

Os feldspatos são componentes habituais das argilas residuais. Os minerais de ferro, presentes nas rochas argilosas, são a magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$), goetita ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) e siderita (FeCO_3)¹⁰.

A coloração nas argilas é devida, principalmente, pela presença de minerais de ferro e de titânio.

As argilas podem também conter pequenas proporções de compostos solúveis em água como o gesso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), assim como matéria orgânica¹⁰.

Os minerais de flúor estão presentes nas argilas em pequenas proporções que, normalmente, são provenientes de rochas primárias, como o granito. A disponibilidade de flúor nas rochas e solos prevalece em regiões vulcânicas ativas ou não. O mineral mais freqüentemente encontrado é a fluorita (CaF_2). Os fluoretos são sérios contaminantes para as argilas. Em altas temperaturas se comportam como poderosos fundentes e, ao reagirem com a argila, volatilizam como tetrafluoreto de silício (SiF_4). Este produto é altamente reativo e pode reduzir o brilho nas superfícies esmaltadas e atacar os refratários dos fornos¹¹.

O impacto de uma atividade de produção de revestimentos cerâmicos manifesta-se, no meio ambiente, através de emissões de pós, gases, descarga de águas industriais e rejeitos, resíduos da fabricação e de tratamento

Dentre a grande quantidade de gases emitidos durante a queima das peças cerâmicas, o fluoreto é essencialmente importante. Junto a outros contaminantes, o fluoreto é liberado durante a queima de todas as matérias-primas que contenham alumínio, quando esta é submetida à temperatura superior a 700°C¹².

O íon fluoreto é, fisiologicamente, o mais ativo dos íons e a sua presença no organismo humano pode originar, dependendo da dose ingerida, efeitos benéficos ou prejudiciais. A ingestão diária de alguns miligramas pode trazer efeitos benéficos na prevenção das cáries dentárias, enquanto que, concentrações diárias maiores, durante um longo prazo, podem provocar efeitos nocivos ao esmalte dos dentes e aos ossos. A ingestão de alguns gramas, numa única dose, pode causar efeito agudo ou letal¹³⁻¹⁵.

A inalação e absorção acontecem, salvo raras exceções, quase que exclusivamente, por exposição ocupacional ou acidental. O fluoreto ingerido ou inalado se difunde através dos tecidos celulares do corpo e aloja-se nos ossos, dentes, ou é eliminado pelos rins, ocasionando danos em plantas, animais microorganismos e conseqüentemente no ecossistema. Mamíferos de insetívoro e pássaros são particularmente propensos a acumular concentrações altas de fluoreto nos ossos¹³⁻¹⁵.

O fluoreto pode provocar, dependendo do tempo e da freqüência de exposição, intoxicação crônica ou aguda. O efeito tóxico crônico, conhecido como fluorose, causa anomalias ou imperfeições, provocando reumatismo permanente e osteoporose^{13,14}.

A quantidade de fluoreto no ar está associada, basicamente, a dois fatores: atividade humana, pela emissão dos efluentes industriais e natural, pelos vulcões, sendo estes responsáveis por grande parte do fluoreto na atmosfera.

À população, a nível de comunidade, as emissões de fluoreto está associada com a extinção seletiva de espécies de plantas e mudanças na estrutura física das mesma. Assim, os efeitos das emissões de fluoreto em comunidades e populações está interligada com a mudança de hábitat e os efeitos tóxicos diretos.

A atuação em questões do ambiente e de sua proteção, vem ganhando espaço na agenda nacional e internacional. Cada sociedade constrói seu meio ambiente ao mesmo tempo em que produz as bases materiais e culturais de sua vida. Adotar tais princípios significa considerar normas e diretrizes ambientais como um dos elementos estratégicos. Podemos, portanto, entender como fazem sentido as disposições constitucionais ao garantir o meio ambiente como um bem comum do povo, sob a responsabilidade do Poder Público e da coletividade, essencial à vida.

Em geral, a legislação brasileira tem estado mais orientada a fixar níveis mínimos de qualidade do ar, do que um controle dos níveis de emissões.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho englobou as etapas apresentadas a seguir:

- Análise de técnicas analíticas e metodologia usada na determinação de flúor em argilas;
- Avaliação do teor de flúor em argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica ;

- Mecanismo de liberação do flúor;

Os teores obtidos de fluoreto foram determinados por meio de eletrodo seletivo conectado a um analisador de íons, após a sua liberação do material analisado fazendo-se uso de um forno a uma temperatura de 1250°C. O eletrodo seletivo, com dispositivo sensível ao íon F^- , quando submerso na solução, desenvolve um potencial elétrico que é provocado pela atividade do íon que é proporcional a concentração do íon livre na solução diluída. O equipamento analisador de íons, mede esse potencial contra um potencial constante de referência e uma vez calibrado, fornece o resultado já em concentração do íon na solução.

As análises foram realizadas em um analisador de íons com 2 canais, modelo E920- marca Orion.

Foram avaliadas amostras de argilas utilizadas no pólo cerâmico do Estado de Santa Catarina e do Estado de São Paulo.

Foi utilizado para o estudo de liberação do teor de flúor nas argilas, um sistema constituído por um forno tipo tubo horizontal com reator de quartzo, condensador, sistema gerador de vapor e acessórios específicos. Na Fig. 1 é apresentado o sistema de pirohidrólise. O forno é do tipo resistivo, com escala de 25 à 1400°C, potência de 3kW. A sua temperatura é monitorada por controladores, a fim de se evitar grandes variações na temperatura de trabalho.

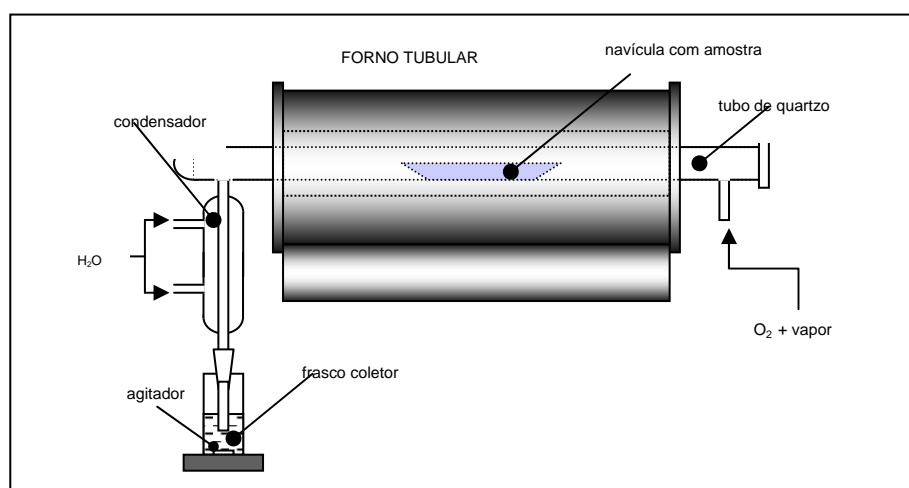


FIGURA 1 – Sistema de pirohidrólise utilizado na análise de flúor

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que a concentração de flúor encontrado nas argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica brasileira varia amplamente de 124 ± 9 – $3387,6 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$, cuja concentração de flúor depende do teor original de íons OH^- nas argilas.

Foram realizados testes de queima para avaliarmos a correlação do teor de flúor na matéria-prima e a quantidade de volume de flúor liberado como gás.

Para uma avaliação prévia do efeito da temperatura sobre a emissão de flúor em argilas, a quantidade de água livre foi subsequentemente eliminada por aquecimento com infravermelho a uma temperatura de 65°C por um período de 3 dias.. Posteriormente foram queimadas a 1100°C em forno mufla, cerca de 15 gramas de cada amostra proveniente de diferentes grupos de minerais argilosos,

tais como caulinita, illita, esmectita, geotita, vermiculita, hematita, por um período de 2 horas. O teor de flúor nas amostras antes da queima varia de 124 ± 9 a $3387,6 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$ com uma média de $749,99 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os resultados obtidos, para as argilas mais freqüentemente utilizadas no setor de revestimento cerâmico, estão apresentados na Fig. 2. Após a queima o teor de flúor total resultante foi de $27,9 \pm 6$ à 67 ± 9 com uma média de $43,32 \mu\text{g.g}^{-1}$. Existem diferenças significantes do teor de flúor nas amostras antes e depois da queima a 1100°C , como apresentado na Fig. 2. De acordo com a literatura verificamos que a quantidade efetiva que é liberada, normalmente representa só uma fração do conteúdo total presente na matéria-prima Não encontramos uma relação direta do teor de flúor presente nas argilas utilizadas como matéria-prima e a quantidade emitida durante o processo de queima.

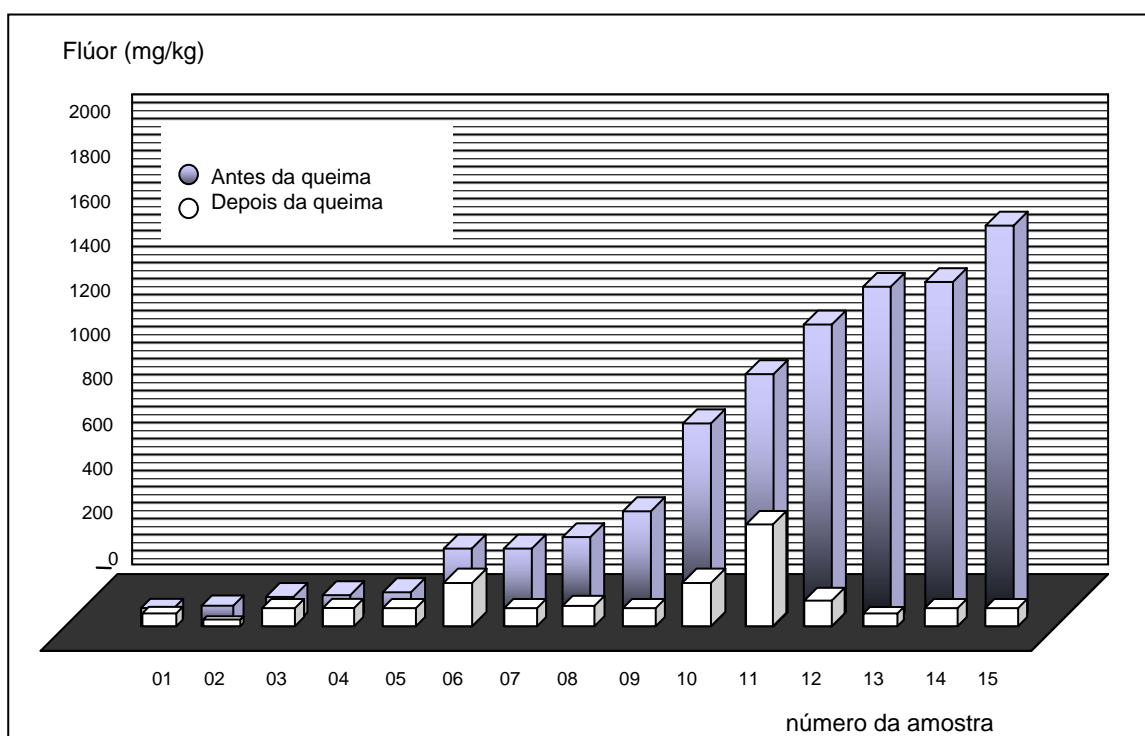


FIGURA 2 – Concentração de flúor em argilas queimadas

Dois tipos de argila foram utilizados nos experimentos, a argila “A”, com alto teor de sílica e a argila “B”, com baixo teor de sílica.

Foi avaliado o efeito da taxa de aquecimento, assim como o tempo de permanência em diferentes temperaturas sobre a liberação de fluoreto. Segundo a literatura o fator decisivo para a emissão de fluoreto é o tempo de permanência na faixa de temperatura entre $800 - 1200^\circ\text{C}$. Nesse estudo foi observado o efeito da taxa de aquecimento na liberação de fluoreto assim como a variação da porosidade das pelotas obtidas depois da queima.

Os testes foram realizados em um forno tipo mufla ao ar, cujos resultados estão apresentados na Fig.3. Os ensaios realizados com uma taxa de aquecimento inferior a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentaram um significativo aumento na emissão de fluoreto quando comparados com taxas maiores.

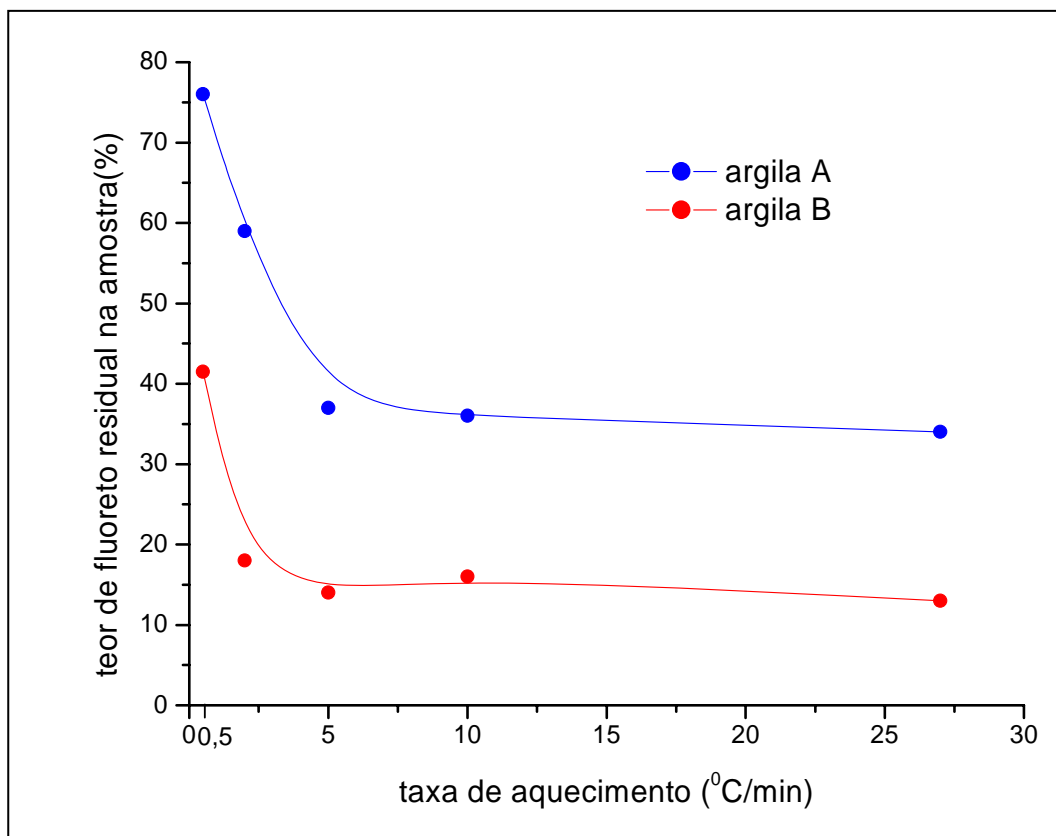


FIGURA 3 – Relação entre o teor de fluoreto residual existente nas pelotas e a taxa de queima. Temperatura 1200°C e tempo de permanência de 30 minutos.

Em um caso particular, foram realizados testes de queima utilizando pequenas pelotas de argilas cauliniticas, apresentados na FIG. 4. Os resultados obtidos indicam que as amostras em temperatura acima de 800°C e com tempo de permanência curto, permite a uma decisiva liberação de fluoreto, evidenciando o efeito de expansão e contração apresentado na argila onde aparentemente a taxa de aquecimento tem somente um leve efeito sobre o processo de queima nesta faixa de temperatura. A emissão de fluoreto somente fica evidenciada depois da quebra da rede do mineral (depois da liberação da água de cristalização), na faixa de altas porosidades das amostras. A perda ao fogo de argilas a 800°C é de aproximadamente de 1%. Utilizando um aquecimento rápido na faixa de temperatura de vitrificação, o teor de fluoreto nas amostras queimadas é significativamente menor do que as amostras depois queimadas a temperatura mais baixa.

Os resultados dos ensaios de porosidade aberta, comprovam a maior capacidade de liberação de flúor da amostra A em relação à amostra B devido à elevada porcentagem de poros abertos no intervalo de temperatura de 900 a 1000°C. Portanto, durante a queima de amostras moldadas, se a vitrificação superficial ocorre em altas temperaturas, resulta em baixa emissão de fluoreto comparadas com as que densificam superficialmente em baixa temperatura (argila B). Portanto, existe uma relação complexa entre a emissão de fluoreto, a temperatura de queima e a mineralogia da amostra, que proporciona uma relação entre a emissão de fluoreto e a porosidade da argila depois da queima.

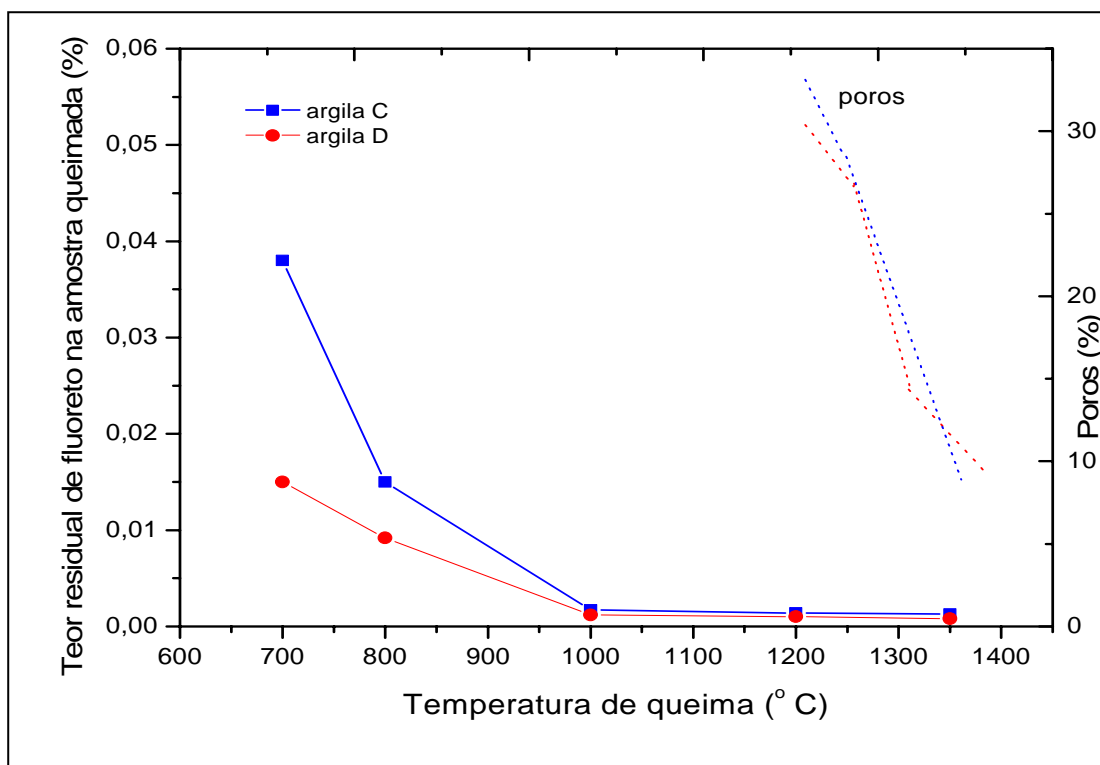


FIGURA 4 – Influência da temperatura e do tempo de permanência na emissão de fluoreto em amostras cauliniticas. t = 2hs 10 °C/min

4. CONCLUSÕES

Finalmente, apresentamos de forma sucinta os principais aspectos verificados neste trabalho:

A emissão de flúor é um problema setorial para as indústrias cerâmicas, uma vez que a sua magnitude depende sobretudo de matérias-primas e conseqüentemente do processo de fabricação que influenciam a liberação;

O flúor presente nas massas cerâmicas resulta, na maioria, da existência de íons fluoreto na estrutura dos minerais argilosos, substituindo íons hidroxila (OH), devido a estes terem tamanhos similares e a mesma valência;

Existe uma faixa de variação nos teores de flúor nos diversos depósitos argilosos, o que ocorre em função do seu posicionamento geográfico, sua composição mineral (caulinita, illita, esmectita, geotita, vermiculita, hematita) e sua textura;

Teores típicos de flúor nos minerais utilizados nos pólos cerâmicos de Santa Catarina e de São Paulo oscilam entre 124 ± 9 e $3387,6 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$ com uma média de $749,99 \mu\text{g.g}^{-1}$;

Em função do tipo de argila e do ciclo de queima, a emissão de fluoreto inicia-se a temperaturas acima dos 500-800°C, começando a liberação a ser significativa a partir dos 800°C;

Um elevado teor de vapor de água na atmosfera do forno induz a liberação do flúor a temperaturas mais baixas, cerca de 400 °C;

A reação de liberação de fluoreto, quando submetido às temperaturas normais de queima, consiste:

$$HF_{\text{liberado}} \leftrightarrow HF_{\text{emitido}} - HF_{\text{absorvido/adsorvido}}$$

A quantidade efetiva de fluoreto liberado nos gases da chaminé constitui apenas uma fração do seu teor total nas matérias-primas, e é influenciada pelos seguintes fatores:

Variável	Influência na redução da liberação do flúor
Mineralogia – diminuição da cristalinidade dos minerais	◆◆◆◆
Diminuição da temperatura de queima	◆◆◆
Diminuição do tempo de queima do patamar de queima	◆◆
Diminuição da duração do ciclo de queima	◆◆
Diminuição da vazão	◆◆◆
Diminuição do teor de oxigênio	◆◆
Diminuição do teor de umidade	◆◆◆
Aditivos alcalinos e alcalinos terrosos	◆◆◆

◆pouco significativo ◆◆◆◆ muito significativo

... e fabricação que influenciam a liberação; A emissão de flúor é um problema setorial que influenciam a liberação;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VOGEL, H. *Reduction of pollution by changes to the kiln and by flue gas cleaning. Ziegelindustrie International*, n. 41, p. 33-36. 1988.
2. HAUCK, D.; HILKER, E. Possibilities for the reduction of fluorine emission in the firing of bricks and tiles. *Ziegelindustrie International*, v. 7-8, p. 376-385, 1986.
3. DEHNE, G. Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material. *Applied Clay Science*, v.2, p.1-9, 1965.
4. MÜLLER, W. Flue-gas emission control in the heavy-clay industry.gaseous inorganic substances. *Ziegelindustrie International*, v. 7, p. 347-351, 1991.
5. WILSON, H. H.; JOHNSON, L. D. Characterization of air pollutants emitted from brick plant kilns. *Ceramic Bulletin*, v. 75, n. 11, p. 990-991, 1975.
6. XIE, Z. M.; WU, W. H.; XU, J. M. Study on fluoride emission from soils at high temperature related to brick-making process. *Chemosphere*, v. 50, p. 763-769, 2003.
7. BRANDT, A. D.; ANDERSON, D.M. Measures against air pollution caused by industrial sources. In: ENVIRONMENTAL CONTROL SEMINAR, Rotterdam, Netherlands, 1971, May, *Air Pollution Abstract*, v. 3, n. 8, p. 5-6, 1972.

8. KOLLMEIER, H. Emission control in brick and tile industry. **Ziegelindustrie International**, v.10, p. 516-530, 1986.
9. BLASCO, A.; ESCARDINO, A.; BUSANI, G.; MONFORT, E. AMORÓS, J. L.; ENRIQUE, J.; BELTRÁN, V.; NEGRE, P. **Tratamiento de emisiones gaseosas efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica**, Castellón, España: Instituto de Tecnología Cerámica: AICE, 1992.
10. BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la obtención de soportes de baldosas cerâmicas**, 1. ed. Castellón, España: Instituto de Tecnología Cerâmica: AICE., 1997.
11. ROUTSCHKA, G., BUTTGEREIT, C. H. R.; BERGER, U. Fluoride content of refractory clays and chamottes and ways of influencing fluoride emission in the firing of chamotte products. **Sprechsaal**, v. 103, n. 20, p. 901-906, 1970.
12. BORUFF, C. S.; BUSWELL, A. M.; UPTON, W.V. Adsorption of fluoride from salts by aluminum floc. **Ind. Eng. Chem.**, v. 29, n. 10, p. 1154-1159, 1987.
13. DAVISON, A. W. Uptake, transport and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation. In: SHUPE, J.L.; PETERSON, H.B.; LEONE, N.C. Eds. **Fluoride-Effects on Vegetation, Animals and Humans**. Salt Lake City: Paragon Press, 1983, 368p.
14. MCCUNE DC. Fluorided criteria for vegetation reflect the diversity of the plant kingdom. **Environment Sci. Technology**, v. 3, p. 720, 727-8, 731-2, 735, 1969.
15. MURRAY, F.; WILSON, S. Effects of Sulphur Dioxide, Hydrogen Fluoride and their combination on three Eucalyptus species. **Environment Pollution**, n. 52, p. 265-279, 1988.

ABSTRACT

STUDY ON THE BEHAVIOUR OF FLUORIDE IN THE FIRING

Among the great amount of emitted gases of the ovens, in the productive process of industry ceramic the fluoride is essentially important, that close to other pollutants are liberated during its firing of the raw materials. The present work, aimed at to evaluate the capacity of fluoride liberation in clay with different mineralogical compositions through the tests of determination of the effect of the heating rate and temperatures. It was verified that the decisive factor of emission of fluoride happens in the interval of temperature from 900 to 1000°C, is in the high porosity range. After reaching the vitrification temperature of the clay, which is equivalent to that of an open porosity of less than 10%, only small amount of fluoride is emitted, even over a prolonged firing period.