

TRATAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS COM FLUORETO DAS INDÚSTRIAS CERÂMICAS VIA ADSORVEDOR INORGÂNICO SÓLIDO

E. F. Urano Carvalho¹, H.G. Riella²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 0508-000, São Paulo, Brasil

²Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

email: elitaucf@ipen.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido à base de cálcio, de baixo custo e de processamento fácil capaz de reter o fluoreto liberado pelos dutos da chaminé das indústrias cerâmicas. Num processo industrial de conversão do CaCO_3 verificou-se conveniente usar pelotas com diâmetro menor do que 10 mm. O valor ótimo, resultante dos estudos deste trabalho, indicam pelotas de 5 a 8 mm de diâmetro. A nova tecnologia desenvolvida neste trabalho pode ser utilizada no tratamento de gases fluoretados, a qual consiste de um processo de depuração por via seca, ou seja, uma reação entre o poluente gasoso a ser tratado e um meio sólido, capaz de reagir quimicamente com o poluente, sem geração de rejeitos ou efluentes líquidos, obtendo um novo produto, CaF_2 que pode ser incorporado à massa cerâmica em um processo produtivo ou na agricultura como corretivo de solo.

Palavras-Chave: Fluoreto, Adsorber Inorgânico Sólido, Indústria Cerâmica.

INTRODUÇÃO

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. A etapa de queima é a maior responsável pela liberação das emissões atmosféricas. Essa etapa consiste em submeter às peças cerâmicas a um ciclo térmico, durante o qual tem lugar uma série de reações na peça que

provocam mudanças em sua microestrutura, conferindo a ela as propriedades finais desejadas. A queima dos produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação, e dela dependem, na maioria, as características do produto final: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, etc.

Os gases resultantes da operação de queima são emitidos para a atmosfera por meio de dois focos emissores. Os gases provenientes da zona de preaquecimento e de queima de onde são liberados para a atmosfera pela chaminé que se encontra na entrada do forno, e os da zona de resfriamento, que são liberados pela chaminé que se encontra na saída do forno. Entre a grande quantidade de gases emitidos de fornos, proveniente das indústrias cerâmicas, o fluoreto é especialmente importante, uma vez que, juntamente com outros contaminantes é liberado durante a queima de todas as matérias-primas que contenham alumínio quando esta é submetida a uma temperatura superior a 700°C. O teor de flúor na matéria-prima não dá nenhuma indicação do volume de fluoreto que é lançado como gás proveniente do forno. A quantidade efetiva que é lançada, normalmente representa só uma fração do conteúdo total da matéria-prima^(1,2). O fluoreto está presente em quantidades diminutas de 0.01 - 0.1% na matéria-prima cerâmica. Durante a queima o flúor é em parte liberado como ácido fluorídrico (HF) na forma gasosa. Os volumes absolutos lançados para os dutos de exaustão estão em torno de 0,1 - 0,8kg/h de fluoreto⁽²⁾. O flúor presente nas massas cerâmicas resulta, na sua maioria, da existência de íons fluoreto (F⁻) na estrutura dos minerais argilosos, substituindo íons hidroxila (OH⁻), devido ao fato de terem tamanhos similares e a mesma valência⁽³⁾.

Teores de flúor nos minerais oscilam de 150 a 1773µg.g⁻¹, existindo minerais como flogopita e tremolita com teores consideravelmente mais elevados, 3400 a 24000µg.g⁻¹. Têm sido registradas variações nos teores de flúor nos diversos depósitos argilosos, em função do seu posicionamento geográfico, sua composição mineral e textura⁽⁴⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada como material de partida para obtenção do adsorvedor consistiu do calcário marítimo ou calcário de conchas, produzido pela empresa *Cysy Mineração Ltda.*, localizada no estado de Santa Catarina. O calcário

marítimo ou concha calcária consiste de um produto proveniente da matéria orgânica com altíssima reatividade. Quimicamente o calcário de conchas marinhas é formado por carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo, portanto classificado como calcário calcítico e composto inorgânico. Na TAB. 1 apresentamos as principais características químicas do calcário de conchas utilizado.

Com o objetivo de obtermos um adsorvedor sólido utilizando uma tecnologia de baixo custo, direcionamos o desenvolvimento utilizando a técnica de aglomeração conhecida como pelotização.

TABELA 1 – Característica química do calcário marítimo

Composição	teor
CaCO_3 (%)	98,00
MgO (%)	0,17
P_2O_5 (%)	0,023
B_2O_3 (%)	0,015
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	5,00
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	28,00
Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	11,00
Mo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	< 14,00
Solubilidade máx. em água a 25 ^o (g/l)	0,10

Fez-se uso de um pelotizador tipo prato, marca Eirich, modelo TR04 aplicando-se diferentes rotações e inclinações assim como o uso de lubrificantes (água, ácido esteárico, Sterotex etc.) que auxiliaram na transmissão de forças e redução de pega nas superfícies das matrizes. Foram experimentados lubrificantes internos, misturados com o material que foi aglomerado, e externo que foram aplicados à superfície da matriz, bem como o uso de aglomerantes, o que favoreceu a obtenção de corpos granulares mais resistentes. Foram estudados alguns desses aditivos, tais como: água, agar-agar, dextrina, glicose, ligantes orgânicos etc. Alguns aglutinantes foram testados e entre eles o ES70, X3 e XP, da empresa *Agaesse*, foram os que demonstraram significância para um processo industrial. Foram testados o cimento Portland, CP-I e cimento refratário CP-III objetivando aumentar a resistência à compressão mecânica. Em todos os ensaios foi utilizado como lubrificante água. Os aglutinantes foram utilizados numa proporção de 0,25 a 1,5% , em peso. O aglutinante ES-70 consiste de um produto orgânico sólido e foi adicionado ao calcário, sob agitação por 10 minutos, a seco. Os aglutinantes X3 e

X3A, orgânico líquido, foram adicionados ao calcário, sob agitação e na forma de spray durante todo o processo de pelotização.

Fazendo-se uso do cimento Portland, quando as pelotas alcançaram o tamanho desejado, deixou-se durante um tempo adicional para melhorar a esfericidade e uniformidade. Durante esse período a superfície das pelotas foi mantida úmida borrifando ocasionalmente com água. As pelotas de tamanho uniforme foram separadas e retornaram ao pelotizador girando com velocidade constante; uma quantidade de cimento foi adicionada gradualmente, borrifando com água.

O adsorvedor, com características favoráveis ao estudo, denominado CALC ES70-1 (**CAL**calcário de Conchas ES70-1), foi caracterizado química e fisicamente, empregando-se as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, área de superfície específica por absorção gasosa (BET), picnometria de hélio e espectrometria de fluorescência de raios X e resistência à compressão.

Os ensaios de adsorção do gás foram realizados com o objetivo de estudar a influência da vazão do gás reagente, a temperatura, a altura do leito e a granulometria das pelotas sobre a cinética da reação entre o ácido fluorídrico e o adsorvedor à base de cálcio.

Os reagentes utilizados no estudo consistiram dos gases ácido fluorídrico anidro com pureza de 99,98%, procedência Matherson –Tri Gas, e o nitrogênio tipo U, fornecido pela White Martins. O HF difere da maioria dos outros ácidos inorgânicos, adicionalmente ao efeito de corrosividade, o íon fluoreto penetra rapidamente na pele, causando destruição profunda.

Para os testes de fluoretação ou adsorção, utilizou-se um sistema constituído por um forno, um reator ou câmara de adsorção, indicadores de fluxo e acessórios específicos. O forno é do tipo resistivo com escala de 0 a 800⁰C, potência total de 2kW. A temperatura é monitorada por controladores digitais. O reator de fluoretação, composto por um tubo em monel 400 de 30mm de diâmetro interno por 250mm de comprimento, possui suas extremidades abertas e uma placa porosa soldada para dar sustentação ao material em estudo. A extremidade inferior é afunilada para a entrada dos gases no interior do reator, e a superior foi conectada a um sistema de lavagem de gases. Na FIG. 1 apresentamos um desenho esquemático do sistema de fluoretação.

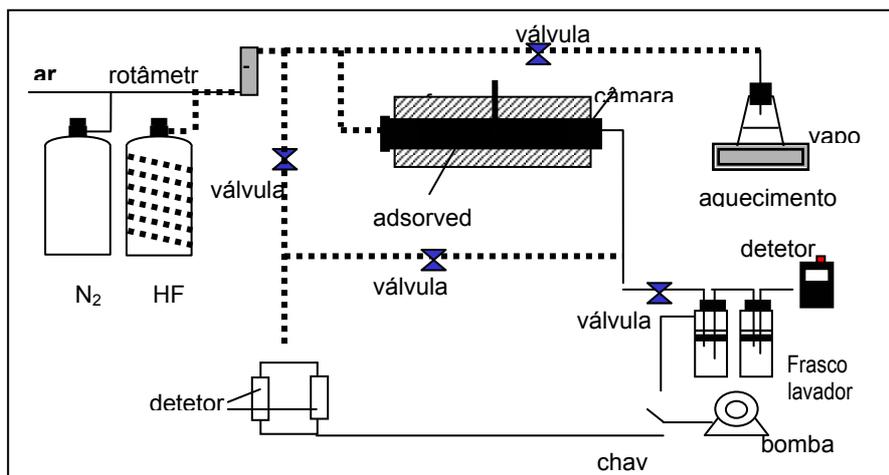


FIGURA 1 – Desenho esquemático do sistema de fluoretação

O excesso de gás ácido fluorídrico ou o gás parcialmente reagido foram neutralizados em um sistema de lavagem de gases antes de serem Lançados para a atmosfera. O sistema de lavagem de gases é constituído de dois frascos contendo solução de hidróxido de sódio 0,2N. O sistema de vazão de gases inclui uma válvula. O efeito do gás reagente em um leito de partículas foi estudado devido à formação de uma camada gasosa estagnada ao redor dos sólidos, que em alguns processos pode se constituir na etapa controladora da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento deu início determinando-se o ângulo do disco e a velocidade de rotação, visando-se obter uma produção efetiva do adsorvedor. Inicialmente, foram observados os estágios de formação da pelota, a forma e a resistência aparente. Um método simples para determinar a resistência aparente da pelota verde, para verificar se esta tinha resistência, consistiu em deixá-la cair de uma altura de 115cm. De acordo com as equações teóricas, as variáveis dos parâmetros de ângulo de inclinação, a velocidade de rotação, a observação da formação e a resistência das pelotas, verificou-se que o ângulo de operação entre 35 e 50°, a velocidade de rotação de 1000rpm e a umidade de 12% foram os mais adequados para um disco com diâmetro de 40cm.

Alguns aglutinantes foram testados e entre eles o ES70, X3 e XP, da empresa Agaesse, foi o que demonstrou significância para um processo industrial. Foram testados o cimento Portland, CP-I, e o cimento refratário CP-III, objetivando

umentar a resistência à compressão mecânica. Em todos os ensaios foi utilizada a água como lubrificante. Os aglutinantes foram utilizados numa proporção de 0,25 a 1,5% , em peso. O aglutinante ES-70 consiste de um produto orgânico sólido e foi adicionado ao calcário, sob agitação por 10 minutos, a seco. Os aglutinantes X3 e X3A, orgânico líquido, foram adicionados ao calcário, sob agitação e na forma de *spray* durante o processo de pelotização. As amostras foram codificadas como CALC (**CAL**cário de **C**onchas) subseqüentemente o ligante (ES) e a quantidade adicionada (1%).

As pelotas cobertas com cimento foram secas ao ar em temperatura ambiente por 20 horas, objetivando aumentar a resistência à compressão das pelotas verdes que posteriormente passaram por um processo de cura de três dias em uma atmosfera de vapor a 100⁰C. As pelotas após a cura foram analisadas quanto a sua resistência à compressão mecânica e à capacidade de adsorção de HF.

A resistência à compressão variou de 20 a 45N/mm para amostra com processo de cura a vapor, de 12 a 25N/mm para amostras calcinadas e de 10 a 4N/mm para amostras somente secas a 150⁰C. As amostras CALC-ES70-1 calcinada e seca obtiveram valores altos e muito próximos, o que sugere que essas pelotas devem ser resistentes e duráveis. Por outro lado, as amostras CALC X3A e CALC X3 foram extremamente frágeis. Os resultados com o CALC ES70-1 mostraram ser reprodutíveis. O ganho de peso apresentado nas amostras mostrou que a conversão do CALCX3 e CAL X3A, CPI e CP III apresentou-se muito mais baixa que a conversão de CALC ES70- 1, ou seja, um sorvente menos efetivo. A diferença observada entre as pelotas com adição de cimento e com aglutinante pode ser explicada pela diferença na porosidade e reatividade do material.

Objetivando-se estabelecer a reprodutibilidade da capacidade de adsorção, realizou-se uma série de quatro ensaios com as pelotas do CALC ES70-1. Os resultados estão apresentados na FIG. 2. O ganho médio, em peso, foi de 18,1% com desvio padrão de 1,44%. Os resultados de adsorção do CALC ES70-1 foram considerados razoáveis no que refere à reprodutibilidade.

O ligante ES70, denominado comercialmente Ligofor ES70, utilizado na obtenção do adsorvedor CAL ES70, consiste de um polímero linear aniônico derivado do amido e da celulose. É um sal formado por unidades α , β anidroglicose, contendo três grupos hidroxilas em sua cadeia polimérica.

O adsorvedor CALC ES 70-1 foi obtido utilizando-se a técnica de aglomeração por pelotização bem como, fazendo-se uso de um pelotizador do tipo prato com diâmetro de 40cm, ângulo na ordem de $35-50^{\circ}$, velocidade de 1000rpm, umidade de 12% e ligante ES 70 a 1%. A formação das pelotas ocorreu entre 6 e 9 minutos. O tempo total de pelotização foi determinado após 20 minutos de forma homogênea e com uma faixa granulométrica muito estreita, cerca de 81%.

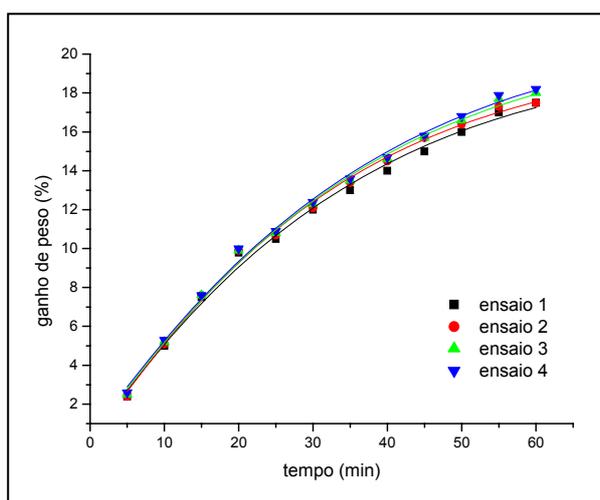


Figura 2-Teste de adsorção de HF em CALC ES70-1 em condições semelhantes. HF 1,1% e temperatura de 200°C por 1 hora.

O adsorvedor com perfil favorável ao estudo, CALC ES70-1, foi caracterizado química e fisicamente, empregando-se as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, área de superfície específica por absorção gasosa (BET), picnometria e resistência à compressão. As características físico-químicas do adsorvedor estão apresentadas na TAB.2.

Na FIG.3 apresentamos um difratograma típico do adsorvedor CALC ES 70-1 que apresenta picos característicos de carbonato de cálcio. O adsorvedor CALC ES70-1 produzido apresenta-se na forma de pelotas mais ou menos esféricas, como apresentado na FIG.4, com aparência porosa e com coloração branca, e tamanhos macroscópicos da ordem de 7,1mm. Uma avaliação por microscopia eletrônica de varredura nos indicou uma estrutura granular e porosa como apresentado na FIG.5.

Os ensaios de fluoretação foram realizados com o objetivo de estudar a influência da vazão do gás reagente, a diluição do gás reagente, a temperatura e a

granulometria do adsorvedor sobre a cinética de fluoretação de cálcio com o ácido fluorídrico.

TABELA 2 – Características físico-químicas do adsorvedor CALC ES 70 -1

Composição	teor		
CaCO ₃ (%)	98,00	Forma física /Cor	Pelotas/Branco
MgO (%)	0,17	Diâmetro médio da pelota (mm)	7,1
P ₂ O ₅ (%)	0,023	Densidade Aparente (g/cm ³)	1,06
B ₂ O ₃ (%)	0,015	Porosidade (%)	2,81
Cu _{total} (µg.g ⁻¹)	5,00	Aglutinante (%)	1,00
Mn _{total} (µg.g ⁻¹)	28,00	Umidade(%) (pelota seca)	1,20
Zn _{total} (µg.g ⁻¹)	11,00	Área de superfície específica (m ² /g)	1,5
Mo _{total} (µg.g ⁻¹)	<14,00	Resistência à compressão (N/mm) seca	10 ± 2

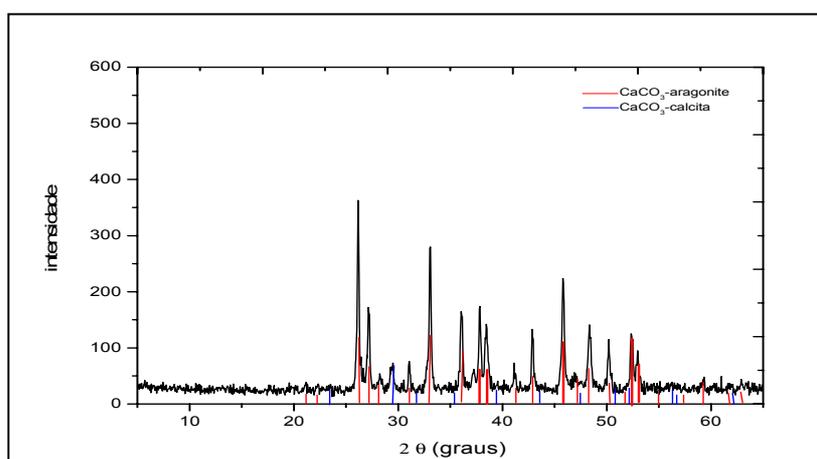


FIGURA 3 - Difratoograma de raios X do adsorvedor CALC ES 70-1 obtido pela técnica de pelletização

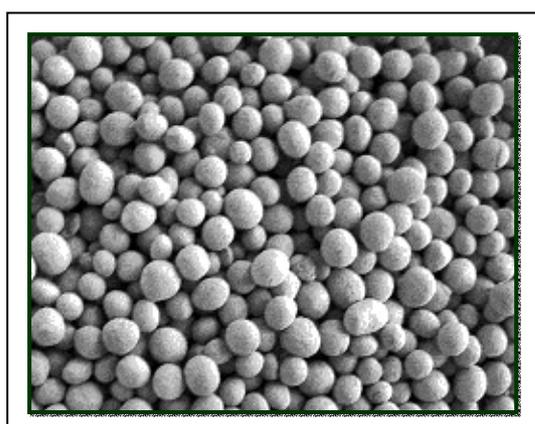


FIGURA 4 – Ilustração do adsorvedor CALC ES70-1

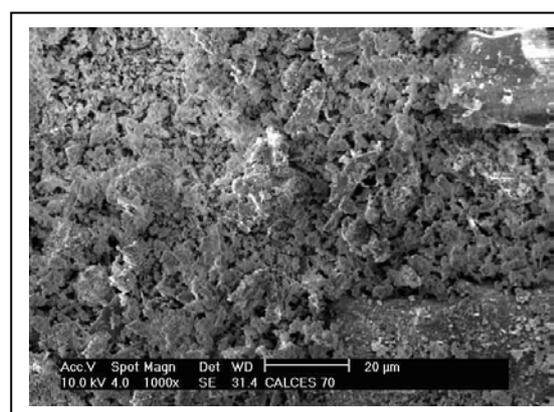


FIGURA 5 - Micrografia eletrônica de varredura CALC ES 70 -1

Quando a velocidade de reação aumenta com o aumento da vazão do gás, a uma temperatura constante, a transferência de massa apenas controla a cinética da reação quando a variação da concentração do gás reagente através do leito é

mínima, ou seja, o aumento da vazão do gás pode aumentar a velocidade de reação devido a elevação da concentração média do gás reagente, sem nenhuma influência de transporte de massa. Se a concentração do gás reagente na saída da câmara de reação difere consideravelmente da concentração na entrada, o aumento da vazão do gás pode aumentar a velocidade de reação devido à elevação da concentração média do gás reagente, sem nenhuma influência de transporte de massa. Desse modo, existe a probabilidade de haver escassez de gás quando baixas vazões e leitos profundos são utilizados⁽⁵⁾. Foram realizados ensaios variando a vazão total do gás reagente, HF puro. Observou-se que um aumento na vazão do fluxo de gás acima de 12L/h não modificou significativamente a curva. O transporte externo não foi considerado um fator controlador da taxa nestas condições e, os ensaios subseqüentes foram conduzidos com uma vazão de 12L/h. As vazões de 12 e 14 L/h correspondem praticamente ao dobro das vazões de HF na saída de fornos industriais, uma vez que a vazão normal corresponde a 7Nm³/Kg de massa com um teor médio de 0,1% de HF. Portanto, isso corresponde a 7L de HF/Kg massa.

Determinou-se a ordem da reação cinética em relação ao gás reagente, variando-se a fração molar de HF de 3 a 50% usando nitrogênio como agente diluidor para uma vazão constante de 12L/h. Observou-se que, para taxas de diluição de 6 a 11% o tempo necessário de reação para uma conversão de 90% é da ordem de 20 minutos. Quando a taxa de diluição é muito baixa o sistema de retenção requer um tempo muito longo, contudo são casos que certamente não ocorrem no setor industrial.

Neste trabalho não foi realizado um estudo detalhado referente ao processo de difusão, procedeu-se apenas à avaliação superficial. Uma camada aderente é formada em redor das partículas formando um produto sólido, ocasionando uma redução do núcleo de calcário e que provavelmente deve contribuir para reduzir a difusão intergranular dos gases da superfície ao núcleo. Portanto, esse fato limita o tamanho das pelotas, demonstrando que pelotas com grandes diâmetros são ineficientes. A influência do tamanho da pelota foi estudada experimentalmente utilizando pelotas numa faixa de diâmetro de 2 a 7,1mm, com tamanho constante das pelotas. A influência do tamanho das pelotas e das partículas está voltada para um controle reacional.

O CALCES 70-1 após os testes de adsorção, denominado como CALCES 70-1R, foi caracterizado recorrendo-se ao uso de técnicas de difração de raios X,

análise térmica e microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas FIG. 6, 7 e 8, respectivamente.

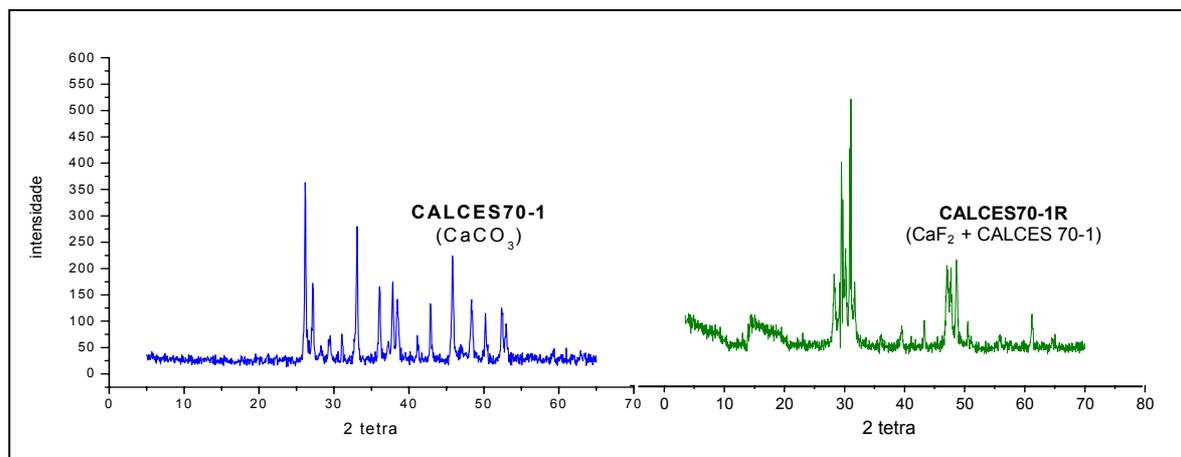


FIGURA 6 - Difratomogramas comparativos do CALC ES 70-1 e do CALCES 70-1R

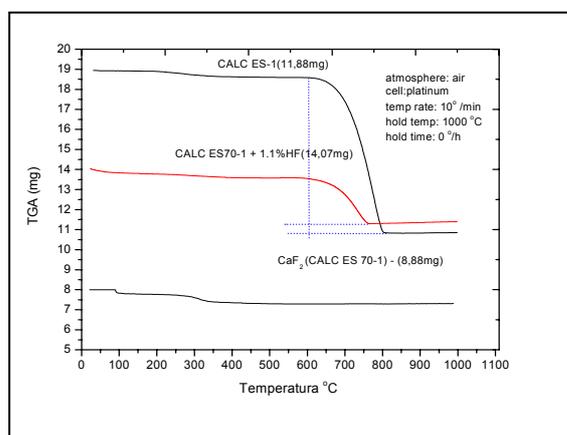


FIGURA 7 – Análise térmica comparativa do CALCES 70-1 e do CALCES 70-1R

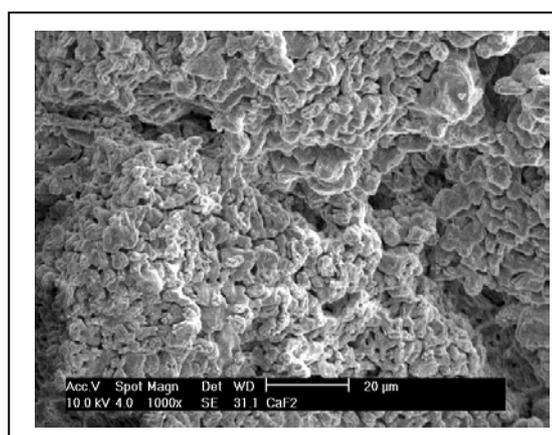


FIGURA 8 – Microscopia eletrônica de varredura do CALC ES 70-1R

CONCLUSÃO

O produto de reação gerado consiste basicamente de fluoreto de cálcio (CaF₂) e carbonato de cálcio (CaCO₃), sendo um produto sólido, seco e estável.

Foi avaliada a classificação do adsorvedor após a reação conforme a NBR10.004, resultando em um resíduo Classe III, portanto sendo possível a disposição em aterros não controlados.

Este tipo de material pode ser utilizado como agente condicionador de solo, principalmente para correção da acidez. Ressaltamos que isso é viável somente quando o seu uso está associado ao cultivo de plantas não-sensíveis ao flúor. Segundo a literatura, a aplicação de resíduo à base de CaF₂ na horticultura, após 10 anos de uso, não registrou nenhum resultado nocivo nas plantas. Outra possibilidade consiste na reutilização desse material no processo produtivo de obtenção de

materiais cerâmicos, especificamente na fabricação de revestimentos monoporosos denominados azulejos. A adição de pequenas quantidades na massa cerâmica é possível, uma vez que os minerais empregados em formulações para monoporosas são os carbonatos, principalmente os calcínicos. Como a porosidade necessária ao material após a queima (>10%) pode ser obtida com adições de carbonatos entre 14 e 19% na massa, que corresponderão a porosidades entre 10 e 13%. Outro fator relevante é o fato de o patamar de queima de revestimentos cerâmicos de monoqueima rápida para monoporosos estar no intervalo de temperatura de 1050 a 1100°C. Como o produto de reação gerado consiste principalmente de fluoreto de cálcio (CaF_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3), poderíamos reduzir os custos de produção com o reaproveitamento do carbonato de cálcio e o CaF_2 em substituição ao teor de chamote.

Existe a possibilidade, após a adição do produto gerado à massa cerâmica, de um maior volume de fluoreto ser liberado. Por outro lado, o teor de CaCO_3 presente no produto da reação, faz com que o flúor seja fortemente ligado ao cálcio presente, reagindo como CaF_2 , mantendo-o preso no corpo cerâmico, o que favorece uma redução na emissão de fluoreto para a atmosfera. Foram realizados ensaios de incorporação do produto gerado, utilizando três tipos de argila, A e B com baixo teor de flúor e argila C com alto teor de flúor^(15,16), na forma de pelota, em forno tubo, aberto, e queima a 900°C. O CALCES 70-1R utilizado tinha na sua composição 90% de CaF_2 e cerca de 10% de CaCO_3 . O fluoreto residual foi analisado nas amostras após a queima. Foi observado que a incorporação do CALCES 70-1R ($\text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3$) reduz a liberação de fluoreto presente na massa cerâmica assim como a existência de uma relação do tipo de argila que está sendo utilizado e a liberação de fluoreto.

Os resultados obtidos no presente trabalho fundamentam que as tecnologias mais convenientes para o tratamento das emissões gasosas com fluoretos consistem de medidas de fim de linha e não ajustes no processo de queima da massa cerâmica. Uma nova tecnologia desenvolvida neste trabalho pode ser introduzida no tratamento de gases fluoretados utilizando-se um processo de depuração por via seca, em que ocorre uma reação entre o poluente gasoso a ser tratado e um meio sólido, capaz de reagir quimicamente com o poluente, sem geração de rejeitos ou efluentes líquidos, obtendo, porém um novo produto, CaF_2 , que pode ser incorporado à massa cerâmica em um processo produtivo ou na

agricultura como corretivo de solo.

REFERÊNCIAS

1. JONGE, L. S. *Atmospheric pollution by the brick and tile industry. Ziegelindustrie International*, v. 39 (10), p. 531-540, 1986.
2. GALÁN, E.; GONZALEZ, I.; FABBRI, B. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 5289-5298, 2002
3. VOGEL, H. *Reduction of pollution by changes to the kiln and by flue gas cleaning. Ziegelindustrie International*, n. 41, p. 33-36. 1988.
4. 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, Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica: AICE., 1997.
5. URANO DE CARVALHO, E. F. *Desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido para reduzir a emissão de fluoreto na indústria cerâmica*. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

TREATMENT OF THE FLUORIDE EMISSION IN THE CERAMIC INDUSTRY BY SOLID INORGANIC ADSORBER

ABSTRACT

This work has the aim at development of a solid inorganic adsorber, base of calcium, of low cost and of easy processing capable to retain the fluoride liberated by the ducts of the chimney of the ceramic industries. In an industrial process of conversion of CaCO_3 it was verified convenient to use balls with smaller diameter than 10 mm. The optimum value, determined in this work denoted the pellets should be between 5-8 mm in diameter. The new technology developed in this work, could be well used to treat the fluoride gases using a depuration dry sorption process. Once the reaction occurs between the gas pollutant and treated in the solid, which is able to chemically react with the pollutant without generating solid wastes or liquid effluent. However, the process obtain a new product (CaF_2), which could be incorporated into ceramic mass during the productive process or could be used in agriculture management for soil correction.

Key-words: Fluoride, Solid inorganic adsorber, Ceramic industry.