

Determinação das Emissões de Fluoreto Durante a Queima de Amostras de Massas Cerâmicas

**K.R. Ferrari^{a*}, P.M. Figueiredo Filho^b, E.B. Almeida^c,
C. Del Roveri^d, S.G. Carvalho^e, A.O. Boschi^f, M. Almeida^g,
P. Frade^h, A.M. Sousa Correaⁱ, A. Zanardo^j**

^a*Pós-doutoranda, Processo FAPESP nº 00/10151-6*

Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP Rio Claro

**e-mail: katiarf@rc.unesp.br*

^b*Pesquisador Visitante Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN-SP*

^{c, e, j}*Professores do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP Rio Claro*

^d*Estudante Iniciação Científica Processo FAPESP nº 02/00858-0*

Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP Rio Claro

^f*Professor do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar*

^{g, h}*Pesquisadores Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro Coimbra, Portugal*

ⁱ*Diretor adjunto e Pesquisador Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro Coimbra, Portugal*

Resumo: As emissões gasosas provenientes do processo de queima das indústrias de revestimentos cerâmicos têm sido exaustivamente estudadas em diversos países, principalmente devido à presença de contaminantes como flúor. Estudos mostram que as quantidades emitidas deste contaminante dependem, além do ciclo de queima das peças cerâmicas e do tipo de combustível utilizado, da gênese e da composição mineralógica das matérias-primas minerais. O presente estudo apresenta os primeiros resultados de uma pesquisa conjunta entre pesquisadores do Grupo “Qualidade em Cerâmica” do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP – Rio Claro, do Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro – CTCV, em Coimbra, Portugal. Neste trabalho foram realizados ensaios de simulação das condições de queima de peças cerâmicas, com simultânea determinação dos teores de fluoretos emitidos nos diferentes estágios de aquecimento. As informações obtidas durante o ensaio permitiram a construção da curva de queima associada à curva de emissão do flúor. Os resultados demonstraram que a emissão de flúor ocorre aos 950 °C e aos 1132 °C. Destas duas fases de liberação de flúor, a mais importante durante o processo produtivo é a que ocorre aos 950 °C, pois se trata de uma etapa de queima onde ainda não ocorreu a gresificação do vidrado e onde ocorre a desoxidrilção das argilas (illita), liberação de OH⁻, possibilitando introduzir variações, em escala laboratorial, seja no ciclo de queima, na composição da atmosfera do forno, na composição das amostras, entre outros fatores, com vistas à reabsorção do flúor pela massa cerâmica. Estes ensaios de simulação fornecerão importantes subsídios para ampliar os conhecimentos com a realização de pesquisas numa área ainda não desenvolvida no Brasil, contribuindo, de forma decisiva, para desenvolvimento de medidas que promovam a otimização dos processos produtivos do setor cerâmico, tanto em relação à qualidade dos produtos, como para redução da poluição.

Palavras-chaves: *Indústria cerâmica, emissões de fluoretos, meio ambiente, prevenção à poluição*

1. Introdução

A prevenção e redução da poluição, em particular das fontes industriais, bem como a proteção ao meio ambiente, vêm auxiliando, desde os anos 60, a criação de legislações nacionais e internacionais voltadas para o meio ambiente. Na Europa, a indústria de revestimento de pisos e paredes, tem sido orientada para uma retomada nas atividades de proteção ambiental especificadas por legislações e regulamentações diversas (ALMEIDA & CORREIA, 2001; PALMONARI & TIMELLINI, 2002).

A diretiva IPPC – Prevenção e Controles Integrados da Poluição, através da adoção das melhores tecnologias disponíveis (BAT) na relação entre desempenhos ambiental e econômico, já foi transposta para a legislação portuguesa pelo Decreto-Lei n.º 194/2000 de 21 de Agosto, que objetivou a harmonização da legislação ambiental nos países da Comunidade Européia. Esta postura legal em relação às questões ambientais exige das instituições de ensino, pesquisa e desenvolvimento, subsídios científicos e tecnológicos para absorção e adaptação das indústrias a estas mudanças.

O progresso das indústrias cerâmicas portuguesas (de revestimentos e estrutural) em relação às questões ambientais, impulsionado pela diretiva IPPC – Prevenção e Controles Integrados da Poluição através da adoção das melhores tecnologias disponíveis (BAT) na relação entre desempenho ambiental e econômico, já transposta para a legislação portuguesa pelo Decreto-Lei n. 194/2000 de 21 de Agosto, que objetiva a harmonização da legislação ambiental nos países da Comunidade Européia, exigem das instituições de ensino, pesquisa e desenvolvimento subsídios científicos e tecnológicos para absorção e adaptação das indústrias a estas mudanças.

A problemática ambiental das contaminações atmosféricas decorrentes do processo de fabricação de produtos cerâmicos tem sido exaustivamente estudada na Europa devido à presença de contaminantes atmosféricos como, por exemplo, a emissão de fluoretos, cloretos e óxidos de enxofre, de nitrogênio e de carbono, que causam efeitos deletérios ao meio ambiente como chuvas ácidas e aumento do efeito estufa, respectivamente, e sua principal origem está nas matérias-primas naturais.

O flúor ocorre naturalmente na crosta terrestre sob a forma de diversos minerais como fluorita, apatita e criolita. É também emitido, na forma de fluoreto de hidrogênio (HF), pela ação de vulcões; ocorrendo, também, em poeiras de solos e pelo spray oceânico. Quanto à origem antrópica, o fluoreto pode ser proveniente de processos industriais como de produção de alumínio, de produção de fertilizantes e de fabricação de cerâmicas e vidros (LOPES *et al.*, 2001).

Os estudos desenvolvidos por BROSAN (1992), mostram as formas que o flúor se apresenta nas matérias-primas cerâmicas, as temperaturas de liberação, apresen-

tando as tecnologias instrumentais de detecção das emissões de flúor e seus custos para implantação na indústria cerâmica. FUMAROLA (1995) evidenciou, numa visão ecológica do processo produtivo, os conceitos de uma produção mais limpa, verificando a redução das emissões gasosas pelas mudanças do ciclo produtivo ou pela adição de aditivos na matéria-prima. NAVARRO (1998), analisou dados sobre as emissões gasosas, entre outros poluentes e a eficiência dos métodos analíticos para determinação e redução dos teores gerados. Estes estudos mostram que as quantidades emitidas destes contaminantes dependem, além das condições de queima das peças cerâmicas e do tipo de combustível utilizado, da composição mineralógica das matérias-primas, bem como de sua gênese.

O flúor pode estar presente em diversos depósitos argilosos. Em substituição dos íons hidroxilas (OH^-), devido aos seus tamanhos similares, os íons fluoretos (F^-) podem ser encontrados em concentrações particularmente elevadas nos minerais argilosos e micáceos, como na illita e algumas biotitas (ALMEIDA *et al.*, 2001). Para CARPENTER apud MONRÓS *et al.* (1999), o flúor está associado a minerais de alteração intermediária como illita, sericita, biotita e muscovita detríticas, pois na meteorização de carbonatos, o flúor adsorvido é incorporado aos sedimentos, sendo também habitual os fósseis apresentarem teores de flúor relativamente altos.

As pesquisas desenvolvidas por pesquisadores do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, em Coimbra, permitiram a observação do comportamento das emissões de flúor em diversas simulações das condições de queima, indicando que, através de medidas de otimização de processo, é possível reduzir os teores de flúor nos efluentes gasosos abaixo dos limites estabelecidos pela legislação portuguesa (50 mg/Nm^3 para 8% de O_2). Por ser uma pesquisa recente, as medidas preventivas avaliadas ainda não foram aplicadas no processo produtivo das indústrias cerâmicas de Portugal. No entanto, estudos semelhantes foram desenvolvidos na Inglaterra e na Holanda, com avaliação da eficiência das medidas preventivas aplicadas em indústrias do setor cerâmico, apresentando bons resultados na redução das concentrações de flúor nas emissões atmosféricas, evitando a necessidade de aplicação de medidas de fim de linha (ALMEIDA *et al.*, 2001).

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes é responsável pela produção de 60% de revestimentos cerâmicos do Brasil e por cerca de 5.000 empregos diretos e indiretos. O Pólo está localizado na região oeste do Estado de São Paulo, principalmente, nas cidades de Rio Claro, Santa Gertrudes e Cordeirópolis, concentrando mais de 40 indústrias. O processo produtivo utilizado por estas indústrias é o de via seca. Devido à concentração de indústrias numa mesma região, os impactos ambientais decorrentes deste processo produtivo são, notadamente, agravados. Dos resíduos gerados por esta indústria, destacam-se as emissões gasosas

contendo contaminantes, provenientes da decomposição térmica de alguns minerais, que contribuem para o incremento da poluição atmosférica.

Analisando-se os resultados da implementação das práticas preventivas em indústrias européias, incluindo, entre outras, a diminuição da cristalinidade dos minerais, o uso de aditivos fundentes na massa cerâmica, a diminuição do teor de umidade da massa ou diminuição da temperatura de queima, nota-se, além da redução dos teores de flúor nas emissões gasosas, ganhos na produtividade, na qualidade dos produtos e na redução dos gastos de energia.

No presente trabalho apresentam-se os primeiros resultados da pesquisa conjunta entre o DPM/IGCE/UNESP, o LaRC/UFSCar e o CTCV, tendo por objetivo mostrar os mecanismos de liberação deste poluente durante a queima, pela determinação do comportamento das emissões laboratoriais de flúor em corpos de prova confeccionados com a massa cerâmica composta pelo minério da Formação Corumbataí para a implantação de medidas preventivas, eficientes, inovadoras e integradas ao processo produtivo industrial.

2. Metodologia

Para o estudo dos mecanismos de liberação do flúor, realizado nos laboratórios do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Coimbra, utilizou-se um sistema composto por um Forno Tubular horizontal, marca Termolab, com Controlador Programador de Temperatura Shimaden FP21; Bomba para amostragem de gases – utilizada para injeção de ar na atmosfera interna do forno; Borbulhadores; Microprocessador pH ION METER (WTW – pMX 3000), com entrada para medição de temperatura, uma dupla entrada para eletrodos combinados de pH com sonda de temperatura (WTW, senTix 41) e uma dupla entrada para eletrodo seletivo específico de F⁻, com membrana cristalina (WTW, F 500) e eletrodo de referência Ag/AgCl (WTW, R 502), acoplado à impressora.

Este sistema permite alterar, de forma controlada, as condições de ensaio (tempo e temperatura de queima), observando-se o comportamento das emissões de flúor em cada simulação. As informações obtidas durante o ensaio permitem a construção da curva de queima associada à curva de emissão do flúor. Estes estudos estão contribuindo para ampliar os conhecimentos sobre o comportamento do flúor nas diversas condições ensaiadas, promovendo a proposição e implantação de medidas preventivas para a redução dos teores deste poluente nas emissões atmosféricas da indústria cerâmica.

As amostras foram introduzidas para dentro do tubo de alumina do forno tubular, posicionando-as na região de queima do forno. Por meio da injeção de ar atmosférico para o interior do tubo de alumina, fez-se o arraste dos gases emitidos pelas amostras durante a queima. O ar coletado foi borbulhado numa solução contendo hidróxido

de potássio e solução TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). O flúor emitido foi transferido para a solução e, com o medidor íon seletivo para flúor, acoplado a impressora, registrou-se, em tempos determinados, as variações de temperatura, de tempo de cozimento e da f.e.m., durante toda a realização do ensaio. Com estes dados fez-se a construção da curva de queima associada à curva de emissão do flúor.

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

Os laboratórios do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - CTCV têm utilizado este sistema para realização de ensaios utilizando corpos de prova confeccionados com massa cerâmica estrutural (tijolos). Nestes ensaios a máxima temperatura de queima é de 950 °C, com um ciclo de queima de 8 h. O ciclo de queima utilizado por uma indústria cerâmica de revestimento é de cerca de 25 min. A utilização deste sistema de monitoramento das emissões de flúor, em escala laboratorial, com ciclos de queima rápidos, acarreta erros entre a temperatura real do forno e a leitura da temperatura programada, devido à velocidade de aquecimento.

Face às limitações apresentadas e visando otimizar o método para o estudo sobre os mecanismos de liberação do flúor na indústria cerâmica de revestimento, optou-se por alterar os tempos de queima, mantendo-se as temperaturas utilizadas no ciclo de queima de uma indústria do Pólo de Santa Gertrudes, denominada, no presente trabalho, por indústria cerâmica D (Fig. 1).

O tempo de queima foi ajustado multiplicando-se por dez a velocidade de aquecimento, com base nas informações da curva de queima da indústria D, que é de 25 min. O ciclo de queima foi programado para 3:35 h, preservan-

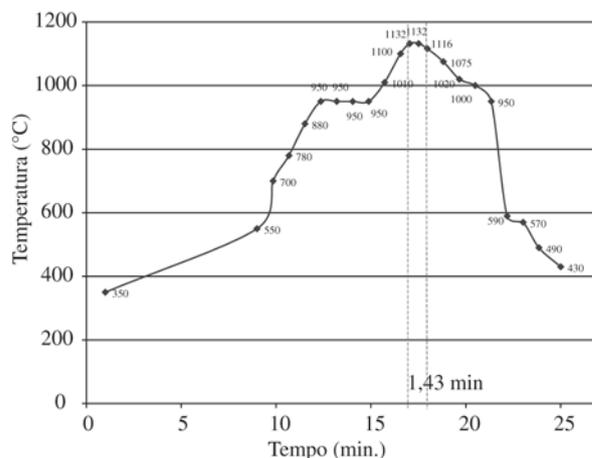


Figura 1. Curva de queima utilizada na indústria cerâmica D - Ciclo 25 min.

Tabela 1. Curva de queima experimental para determinação da emissão de flúor durante a queima.

STEP	descrição	tempo	tempo acumulado	tempo (min)	°C/min
1	20-350 °C	0:30	0:30	30	11.00
2	350-550 °C	1:40	2:10	100	2.00
3	550-950 °C	0:25	2:35	25	16.00
4	950-950 °C	0:25	3:00	25	0.00
5	950-1132 °C	0:25	3:25	25	7.28
6 patamar	1132-1132 °C	0:10	3:35	10	0.00

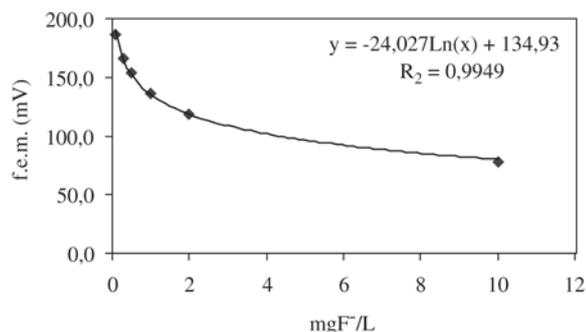


Figura 2. Curva de calibração dos eletrodos para determinação do teor de flúor emitido.

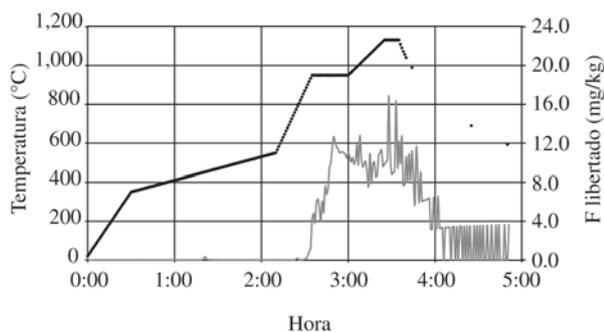


Figura 3. Curva de queima com determinação simultânea do teor de flúor emitido.

do as temperaturas reais utilizadas pela indústria, conforme apresentado pela Tabela 1. Incluindo-se o tempo de resfriamento, a duração total do ensaio foi de cerca de 5h.

Os eletrodos foram calibrados medindo-se a f.e.m. de soluções padrão, conforme Fig. 2.

Com a equação da reta, utilizando-se os dados da f.e.m. medida pelos eletrodos, a cada minuto, durante a realização do ensaio, calculou-se o teor de flúor emitido, em mg/L, sendo os resultados apresentados em mgF/kg.

O gráfico das emissões vs. queima (Fig. 3) demonstrou

que há duas fases durante a queima onde ocorre emissão de flúor, aos 950 °C e aos 1132 °C. O primeiro pico de emissão do flúor ocorre à temperatura de 950 °C, atingindo seu máximo em 1132 °C. Destas duas fases de liberação de flúor, a mais importante durante o processo produtivo é a que ocorre aos 950 °C, pois se trata de uma etapa de queima onde ainda não ocorreu a gresificação do vidrado e onde ocorre a desoxidrilização das argilas (illita), liberação de OH⁻. Na temperatura de 1132 °C, durante o processo produtivo, possivelmente o vidrado já selou a peça cerâmica, impedindo a saída dos gases do corpo cerâmico. Como, durante a realização dos ensaios, os corpos de prova não tinham a camada de decoração, ainda nota-se a liberação dos gases no patamar de queima. Para verificar esta hipótese, será necessário realizar novos ensaios com amostras de peças cerâmicas coletadas em diferentes fases do processo produtivo.

Estes primeiros resultados mostraram que, mesmo reduzindo-se a velocidade do tempo de queima, é possível utilizar este sistema para a realização de estudos com diferentes simulações, seja no ciclo de queima, na composição da atmosfera do forno, na composição das amostras, entre outros, ampliando os conhecimentos no comportamento das emissões gasosas contaminantes, fornecendo importantes subsídios para ampliar os conhecimentos com a realização de pesquisas numa área ainda pouco desenvolvida no Brasil, contribuindo, de forma decisiva, para o desenvolvimento de medidas que promovam a otimização dos processos produtivos do setor cerâmico, tanto em relação à qualidade dos produtos, como para redução da poluição.

4. Conclusões

Para se estudar o comportamento das emissões de flúor, testando diferentes composições de massa cerâmica, condições e curvas de queima das peças cerâmicas, sem alterar a rotina da indústria, os ensaios, a serem realizados em escala laboratorial, devem simular as condições do processo produtivo. Neste sentido, o método de determinação laboratorial da emissão de flúor mostrou-se eficiente, mesmo após as alterações na velocidade de aquecimento do forno, permitindo observar, pela primeira vez, o compor-

tamento das emissões de flúor durante a queima de corpos de prova confeccionados com a massa cerâmica do Pólo de Santa Gertrudes.

Num contexto mais amplo, o avanço desta pesquisa e o domínio desta metodologia, estarão contribuindo para inovações tecnológicas voltadas à qualidade ambiental, possibilitando a proposição de projetos de pesquisa em outros segmentos industriais e a formação de recursos humanos capacitados nesta área do conhecimento, ainda pouco explorada no Brasil.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro de Coimbra, Portugal, pela disponibilização de sua infra-estrutura, deixando registrado especial agradecimento aos pesquisadores e à equipe técnica dos laboratórios do CTCV pelas valiosas discussões técnicas e pelo apoio recebido durante a realização do presente trabalho.

Os autores agradecem, também, à Fundação de Amparo à Pesquisa FAPESP, processos n. 02/03016-0, 00/10151-6 e 02/00858-0 pelo apoio financeiro.

Referências

1. Almeida, M.; Correia, A.S. Licenciamento Ambiental: Decreto-lei nº 194/2000 3 documentos de referência, *Kéramica*, ano XXVI, n. 246, p. 38-39, mar/abr, 2001.
2. Almeida, M.; Frade, P.; Campante, H.; Marques, J.C.; Correia, A.M.S. Redução do teor em flúor nos efluentes gasosos da indústria cerâmica, *Kéramica*, ano XXVI, n. 246, p. 14-23, mar/abr 2001. In. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 3, p. 7-13, mai/jun 2001.
3. Brosnan, D.A. Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 71, n. 12, dec 1992.
4. Fumarola, G. Aspetti relativi all'inquinamento atmosferico, *L'industria dei laterizi*, n. 36, p. 448-452, nov/dic 1995.
5. Lopes, C.F.F. Avaliação dos níveis de fluoretos no Município de Cordeirópolis. Relatório CETESB, *Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental - EQQA*. 2001
6. Monrós, G.; Llusar, M.; Tena, M.A.; Calbo, J. Análise dos parâmetros ambientais de massas para revestimentos cerâmicos de queima vermelha ou branca, *Revista Cerâmica e Informação*, n. 5, jul/ago 1999.
7. Navarro, J.E.E. Prévention et reduction intégrée de la pollution: L'exemple de l'industrie des carreaux céramiques, *L'industrie Céramique & Verrière*, n. 939-8/98, p. 452-465.
8. Palmonari, C.; Timellini, G. A indústria de revestimentos italiana e o meio ambiente, *Revista Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 1, p. 7-11, jan/fev 2002.