



ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE FLUORETO NA ETAPA DE QUEIMA DE PRODUTOS DA INDÚSTRIA CERÂMICA ESTRUTURAL

Frajndlich, Elita U.C.¹.; Riella, Humberto .G.²

⁽¹⁾ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP
Rua do matão, Trav.R,400 – Cidade Universitária /SP - CEP 05508-900
E-mail:elitaucf@net.ipen.br

⁽²⁾ Universidade Federal de Santa Catarina – EQA/UFSC

RESUMO

Dentre a grande quantidade de gases emitidos dos fornos, no processo produtivo da indústria cerâmica estrutural, o fluoreto é essencialmente importante, durante a queima das matérias-primas. O presente trabalho, objetivou avaliar a capacidade de liberação de fluoreto em argilas com diferentes composições mineralógicas através dos ensaios de determinação do efeito da taxa de aquecimento, da temperatura, do tempo e da atmosfera de queima. Verificou-se que o fator decisivo de emissão de fluoreto ocorre na faixa de 900 -1000°C, ou seja na faixa de alta porosidade. Depois de alcançada a temperatura de vitrificação da argila o que equivale a uma porosidade aberta de menos de 10%, somente pequena quantidade de fluoreto é liberado, mesmo fazendo-se uso de tempo de queima longo.

Palavras-chave: fluoreto, argilas, matéria-prima.

INTRODUÇÃO

O impacto de uma atividade de produção de revestimentos cerâmicos com um ciclo moderno de monoqueima, ou com o ciclo tradicional de biqueima, manifesta-se no meio ambiente através de emissões de pós e gases, descarga de águas industriais e rejeitos, resíduos de fabricação e de tratamento ^(1,2).

Dentre a grande quantidade de gases emitidos durante o processo de queima nas indústrias cerâmicas o fluoreto é especialmente importante. O teor de flúor na matéria-prima não dá nenhuma indicação do volume de fluoreto que é liberado

como gás. 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. O ciclo de liberação do flúor é representado pela equação abaixo:

$$\text{HF liberado} - \text{HF absorvido} = \text{HF emitido} \quad (\text{A})$$

Durante a queima, ocorre uma quebra estrutural de alguns minerais, ocorrendo a liberação do flúor, sob a forma de íon fluoreto. Este reage com o vapor d'água presente na atmosfera do forno, formando HF. Os gases de fluoreto se misturam aos outros gases emitidos, migrando pela zona de pré-aquecimento (500 – 800°C). Pequenas quantidades de íon fluoreto reagem com outros contaminantes sendo liberados como ácido fluorsilícico ou tetrafluoreto de silício, na sua forma gasosa. Parte desse fluoreto reage com o cálcio presente no próprio material cerâmico, através de um processo de absorção, obtendo-se fluoreto de cálcio (CaF₂). O produto cerâmico possui agora duas fontes de emissão de fluoreto: uma remanescente da própria composição do material e uma segunda gerada pelo processo de absorção. O fluoreto remanescente é liberado na forma de HF. O CaF₂ anteriormente formado, chega até a zona de queima (acima de 1200°C) onde é parcialmente decomposto e liberado junto aos dutos de exaustão. A figura 1 apresenta o ciclo de liberação de fluoreto durante o processo de queima

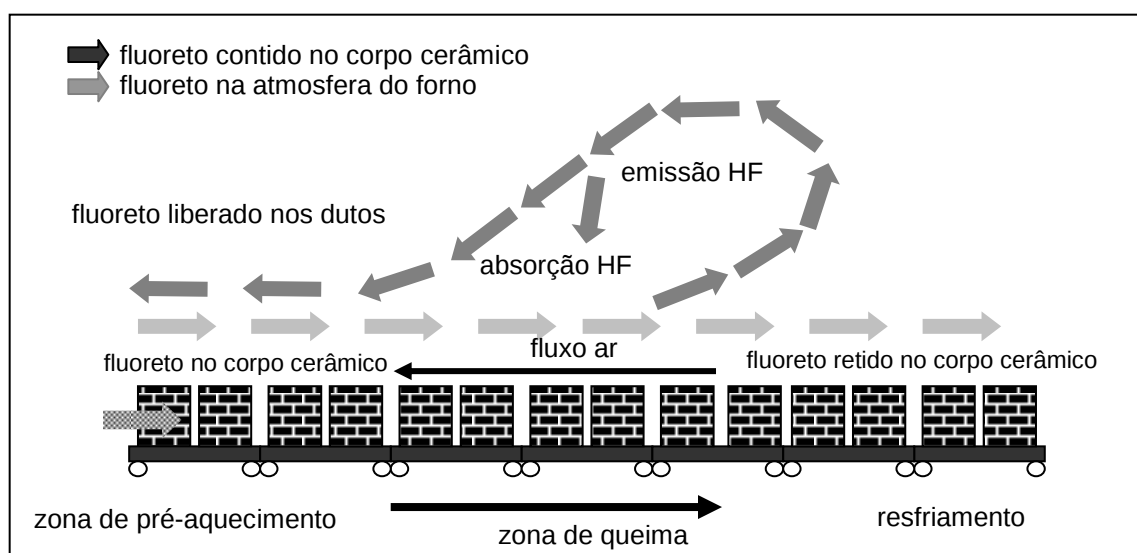


Figura 1 - Ciclo de liberação de fluoreto durante o processo de queima



MATERIAIS E MÉTODOS

▪ Materiais

Foram utilizados dois tipos de argilas. A argila “A”, com alto teor de quartzo e a argila “B”, altamente plástica, com baixo teor de quartzo.

As amostras foram preparadas fazendo-se uso da técnica de peletização e queimadas sob várias condições de temperatura. O diâmetro dos “pellets” das amostras “A” e “B” foram de 20mm e 15mm, respectivamente. Como ligante foram utilizados na argila “A” sulfito de lixívia (contendo Ca e S) e na argila “B” solvente orgânico (livre de Ca e S).

A tabela I apresenta a composição química das argilas “A” e “B” respectivamente.

Tabela I - Composição Química das argilas “A” e “B”

Composição	Argila A (alto teor de quartzo)	Argila B (alta plasticidade, baixo teor de quartzo).
Al ₂ O ₃ (%)	22,6	36,5
SiO ₂ (%)	70,0	57,0
TiO ₂ (%)	1,35	1,6
Fe ₂ O ₃ (%)	1,0	1,55
CaO + MgO (%)	0,8	1,1
Na ₂ + K ₂ O	3,3	1,2
F (%)	0,050	0,068
Perda ao fogo (%)	6,5	12,0

• Métodos

Foram realizados estudos para identificar os fatores determinantes na liberação do fluoreto durante a queima, tais como:

- efeito da taxa de aquecimento,
- tempo de permanência em diferentes temperaturas,
- adição de aditivos e
- absorção de fluoreto.
-

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Visando definir a relação entre a liberação de fluoreto e as taxas de aquecimento foram realizados testes de queima em escala de laboratório utilizando-

se taxas de aquecimento correspondentes às utilizadas na prática nas indústrias cerâmicas.

▪ Efeito da taxa de aquecimento sobre a emissão de fluoreto

Foram utilizadas nos testes de laboratório taxas de aquecimento na faixa de 0,7 a 20^oC/min. Os seguintes aspectos foram avaliados

- taxa de aquecimento,
- aquecimento súbito (sem controle de taxa de aquecimento),
- porosidade dos "pellets" após a queima a uma temperatura máxima de 1200^oC por 30 minutos.

Os testes foram realizados em um forno tipo mufla ao ar. Os resultados estão apresentados na Figura 2.

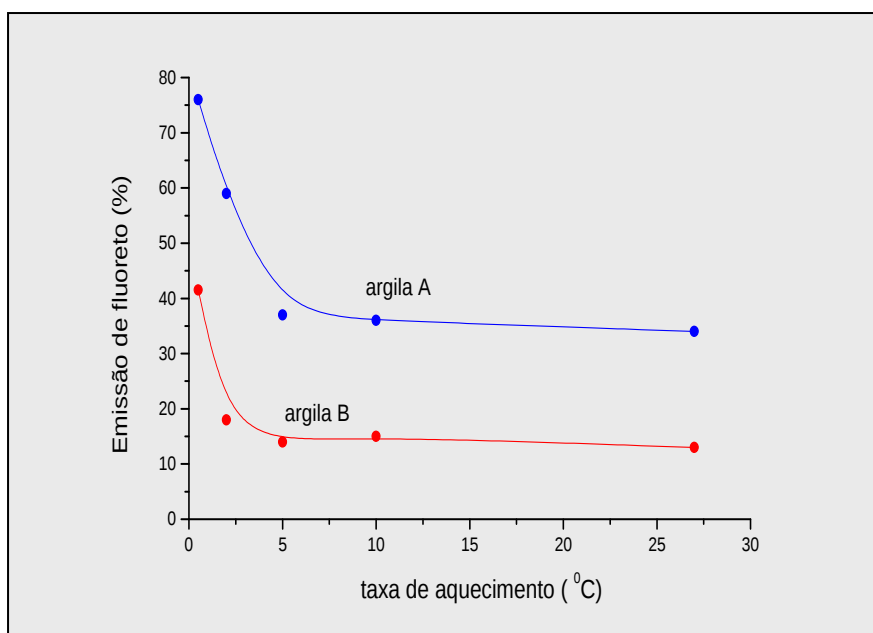


Figura 2 - Relação entre o teor de fluoreto residual nos "pellets" de argila e a taxa de queima (temperatura de 1200^oC e tempo de permanência de 30 minutos).

Nos testes utilizando-se taxas de aquecimento inferiores a 5^oC/min, os teores de fluoreto foram significativamente reduzidos à medida que taxa de aquecimento era aumentada.

Em taxas de aquecimento superiores a 5^oC/min, os teores de fluoreto em amostras queimadas, permaneceram constantes. Isto também foi observado em amostras queimadas utilizando-se um forno pré-aquecido. As porosidades das amostras queimadas, não foram alteradas, em relação à taxa de aquecimento. Amostras de “pellets” contendo um alto teor de quartzo, queimadas em um forno pré-aquecido apresentaram alterações na sua porosidade.

▪ Efeito da temperatura e tempo de permanência sobre a emissão de fluoreto

Os resultados dos testes de queima no forno tipo mufla das amostras “A” “e” B “em várias temperaturas e tempo de permanência após aquecimento rápido estão apresentados na figura 3 e 4. Testes complementares foram realizados utilizando-se pequenos “pellets” de argilas com baixo teor de caulim, apresentados na Figura 5.

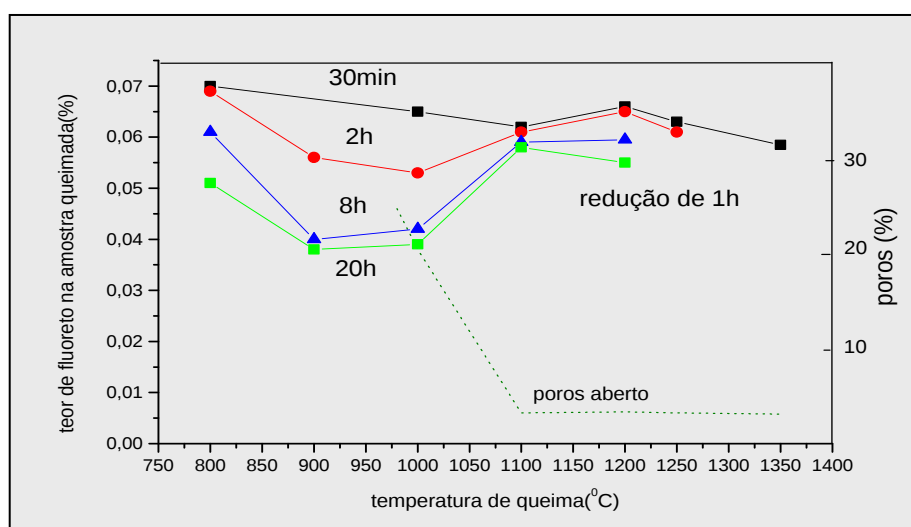


Figura 3 – Influência da temperatura e tempo de permanência na emissão de fluoreto durante o processo de queima em “pellets” da argila “A”.

Os resultados obtidos indicam que em temperaturas acima de 800^oC e tempo de permanência curto, a liberação de fluoreto torna-se significativa. Isto explica o efeito das taxas de aquecimento apresentadas nas curvas de expansão/contração das argilas, onde a princípio, as taxas de aquecimento pareciam não ter nenhuma ou somente uma pequena contribuição na liberação de fluoreto, nesta faixa de

temperatura. A principal liberação de fluoreto é apresentada somente após a quebra da ligação do mineral, ou seja, depois da liberação da água de cristalização, na faixa

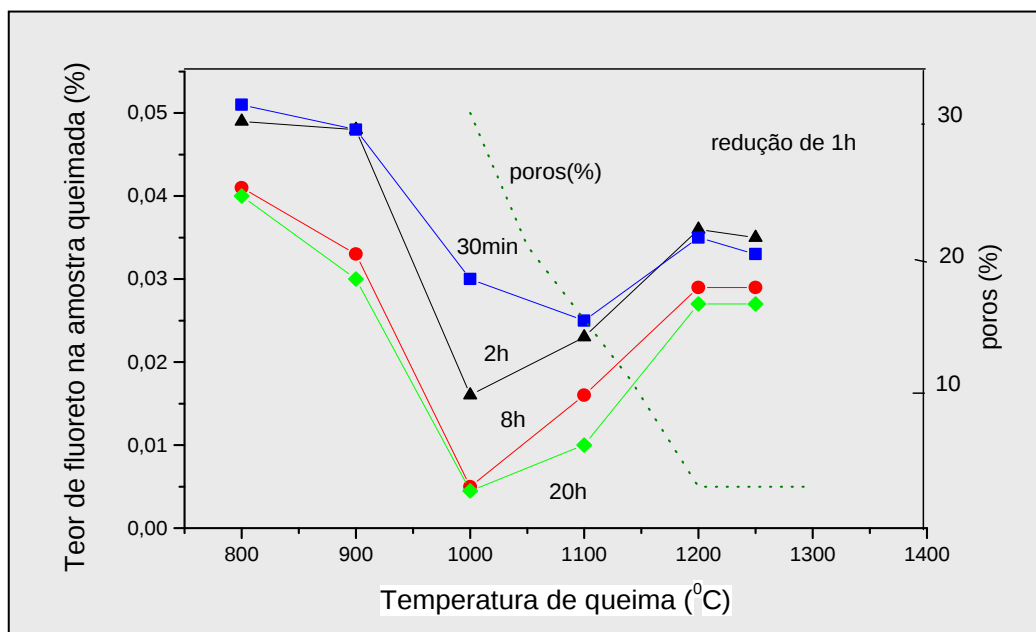


Figura 4 – Influência da temperatura e tempo de permanência na emissão de fluoreto durante o processo de queima em “pellets” da argila “B”.

de altas porosidades das amostras. A perda ao fogo a 800°C é de aproximadamente 1%. Quando foi utilizado um aquecimento rápido na temperatura de vitrificação, o teor de fluoreto residual nas amostras queimadas apresentou-se significativamente menor do que nas amostras depois de queimadas utilizando-se temperaturas inferiores.

Utilizando-se períodos longos de permanência (cerca de 20h) em temperaturas na faixa de sinterização, também não foram apresentados aumentos significativos comparado com um curto período de queima (30min). Acima da temperatura de vitrificação foram observados novamente um aumento na porosidade causado pelo processo de dilatação e como consequência um aumento das emissões de fluoreto.

Os resultados obtidos explicam a liberação quase que completa de fluoreto quando se utiliza no processo de queima matéria-prima que sinterizam a temperaturas mais baixas (argila B).

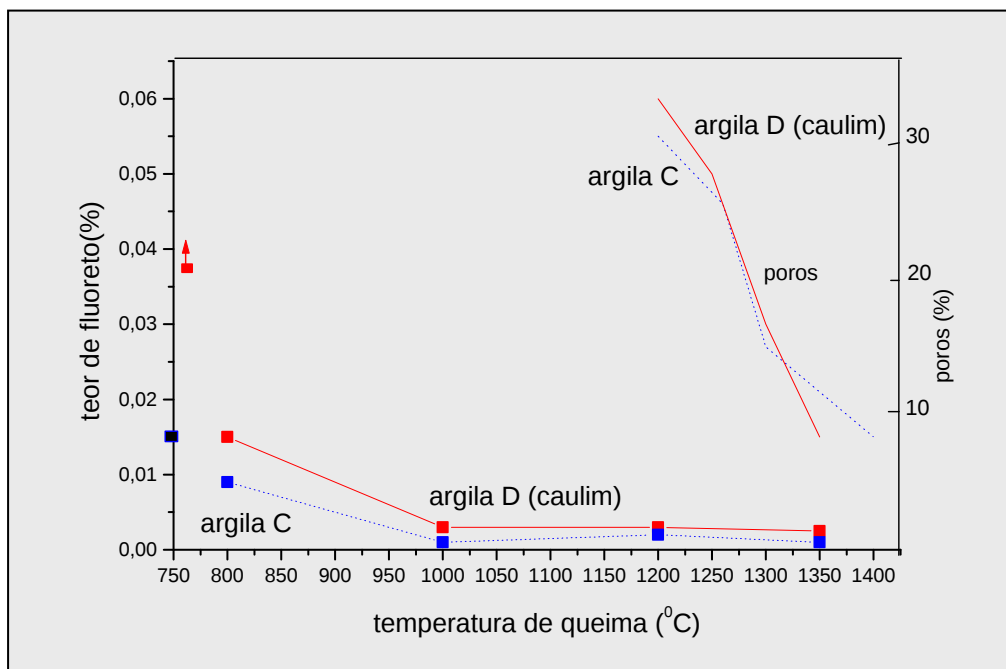


Figura 5 – Influência da temperatura e do tempo de permanência sobre a emissão de fluoreto de amostras de argilas caulínicas com um tempo de permanência de 2 horas (aquecimento rápido).

▪ Testes sobre a emissão e absorção de fluoreto

As emissões de fluoreto consistem de um problema setorial para as indústrias cerâmicas, sendo uma função principalmente das matérias-primas utilizadas e condições de processamento dos materiais.

De acordo com a literatura, algumas indústrias cerâmicas européias, conduziram o controle do impacto ambiental ocasionado pelas emissões de fluoreto adicionando produtos que favoreciam a formação de fluoreto de cálcio dentro do próprio corpo cerâmico.

(a) Efeito da adição de alcalinos terrosos

Foi adicionado à argila “B”, hidróxido de cálcio e de bário em quantidades não superiores a 0,5%. Após 24h de agitação, fazendo-se uso de um vibrador rotatório, a argila “B” foi evaporada, seca e granulada. O pó obtido foi submetido à pressão, obtendo-se pastilhas com dimensões de 15mm de diâmetro e de altura. Estas pastilhas foram queimadas em diferentes temperaturas. Os resultados indicam



que embora o teor mais alto de fluoreto tenha sido identificado em amostras com aditivos (alcalinos terrosos) queimadas a 800°C, assim como em todos os casos, em uma queima a 1000°C, o fluoreto já não estava presente. Em amostras queimadas a 1250°C nenhuma diferença foi encontrada no conteúdo de fluoreto das amostras queimadas com ou sem CaO e BaO.

Foram realizados testes adicionando-se 0,4% de CaF₂ nas argilas e submetendo queimas em diferentes temperaturas. Quando a queima foi realizada acima de 1100°C ficou demonstrada a decomposição do CaF₂. Com os resultados obtidos, suportados pelos dados obtidos na literatura ^(5,6,7), pode-se concluir que CaF₂ já presente, na temperatura acima de 1000°C ou mesmo o CaF₂ formado em temperaturas mais baixas, é decomposto durante a queima.

(b) Influência da atmosfera de queima e da presença de carbono.

Alguns aspectos adicionais foram avaliados principalmente no que se refere à emissão e absorção de fluoreto, tais como:

- comportamento do material queimado,
- material isento de umidade quando reaquecido em uma atmosfera aparentemente livre de vapor ,
- faixa de temperatura,
- quantidades de fluoreto possível de ser absorvido pelo corpo cerâmico.

Foram realizados testes utilizando-se “pellets” provenientes de perda de outros testes de queima, assim como pós obtidos destes “pellets” que foram reaquecidos a 900°C, ao ar e sob fluxo de oxigênio. Os resultados estão apresentados na tabela II. As queimas secundárias de “pellets” sem carbono, queimados a 900°C não produziram emissões de fluoreto. Entretanto, fazendo-se uso de “pellets” com presença de carbono, onde se tem uma nova e maior superfície específica, o fluoreto foi emitido. Testes de queima em amostras secas e com fluxo de oxigênio indicaram que a presença de pequena quantidade de vapor d’água, já presente na atmosfera (umidade do ar), favorece a emissão de fluoreto. Por outro lado, em amostras moída e livre de atmosfera de vapor, quantidades significantes de fluoreto foram registradas.



Tabela II - Influência da forma da amostra e da atmosfera

Amostra	Temperatura queima	Forma Amostra	Tratamento	Fluoreto (%) antes	Fluoreto (%) depois
1º teste de queima	150°C 700 °C 1050 °C	pó	900 °C/30min, em forno mufla	0,66 (0,075)** 0,088(0,091)** 0,070	0,044 0,038 0,07
2º teste de queima	1250 °C	“pellets”	900 °C/30min, em tubo, aberto		0,059
			900 °C/30min, fluxo de O ₂ , não seco	0,062	0,059
			900 °C/30min, fluxo de O ₂ , seco		0,062
		pó	900 °C/1h, tubo, aberto		0,013
			900 °C/1h, fluxo de O ₂ , não seco	0,062	0,016
			900 °C/1h, fluxo de O ₂ , não seco		0,032
Argila + 0,4% CaF ₂	1250°C 3:30h	pó	900 °C/30min, tubo aberto	0,175	0,041
			900 °C/30min, fluxo de O ₂ , seco		0,083

CONCLUSÕES

Durante a queima de argilas pulverizadas ou com granulometria muito fina, as emissões de fluoreto, dependendo do tipo de mineral presente na mesma e da forma em que o fluoreto está ligado, inicia-se a 450°C, mas efetivamente ele é liberado a 700°C. A 1000°C a emissão já é completa. No caso de argilas pulverizadas, com tempo de queima convencional, não ocorrem liberações significativas a 800°C. A emissão de fluoreto quando ocorre em temperaturas inferiores a 800°C está atribuída à estrutura do composto de fluoreto presente e a influência da superfície.

A emissão de fluoreto ocorre sempre na faixa de temperatura de 900 -1000°C, ou seja, na faixa de alta porosidade do material. Depois de alcançada a temperatura



de vitrificação da argila, o que equivale a uma porosidade aberta menor que 10%, somente pequena quantidade de fluoreto é emitido, até mesmo quando se faz uso de um tempo de queima maior.

8. REFERÊNCIAS

- [1] A.Blasco, A. Escardino, G.Busani, E.Monfort, J.L.Amorós, J.Enrique, V. Beltrán, P.Negre, "Tratamiento De Emisiones Gaseosas Efluentes Líquidos Y Resíduos Sólidos de la Industria Cerámica", Espanha, 1999
- [2] C.S.Boruff, A.M.Buswell, W.V.Upton, "Adsorption Of Fluoride From Salts By Aluminium" Floc.Ind.Eng.Chem., 29(10): 1154,1987.
- [3] H.Vogel, "Reduction Of Pollution By Changes To The Klin And By Flue Gas Cleaning", Ziegelindustrie International,41(1) (1988), 33-36.
- [4] G.G.Mallot, E.M.Gimeno, G.Busani, F.J.L.Navarro, "Depuración De Los Gases De Combustión En La Industria Cerámica",Espanha, 1998
- [5] E.Schlegel Formation of CaF_2 from CaO in an atmosphere of HF and H_2O . Ber. Dt. Keram Ges.,1970,47,pag.91-94
- [6] R.Haft, M.Heide, Tests on the reaction behaviour of raw materials on fusion. Silikattechnik vol 27, 1976, pp123-126.
- [7] S.Lore, Study of the water-soluble components of ceramic clays. Bull.Soc.Franc.ceram.1975,vol.108, pp 3-38.

STUDY ON THE BEHAVIOUR OF FLUORIDE IN THE FIRING OF PRODUCTS OF THE IT ELABORATES STRUCTURAL CERAMIC

ABSTRACT

Among the great amount of emitted gases of the ovens, in the productive process of the structural ceramic industry, the fluoride is essentially important, that close to other pollutants are liberated during it firing it of the raw materials. The present work, aimed at to evaluate the capacity of liberation of fluoride in clay with different mineralogical compositions through the test of determination of the effect of the heating rate, of the temperature, of the time and of the atmosphere of it firing. It was verified that the decisive factor of emission of fluoride occurs in the temperature range of 900 -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 little of fluoride is emitted, even over a prolonged firing period.



Key words: *fluoride, clays, and raw materials.*