



AVALIAÇÃO DO TEOR DE FLUORETO EM ARGILAS UTILIZADAS COMO MATÉRIA-PRIMA NA INDÚSTRIA CERÂMICA

E.U.C.Frajndlich,^{1/} M.J.L. Lemes,^{1/} H.G. Riella,^{2,3/}

⁽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

⁽³⁾Centro de Tecnologia Cerâmica -CTC

RESUMO

Ao longo do processo produtivo a indústria de revestimentos 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 CO₂, SO₂, SO₃, fluoreto e cloreto são provenientes dos minerais utilizados como matéria-prima. Neste estudo foi conduzida uma avaliação do teor de fluoreto presente nas argilas utilizadas como matéria-prima. O trabalho constitui-se na determinação da concentração de fluoreto, combinando-se o uso de um forno, no qual separa-se o flúor por pirolise, e sua absorção em um solvente adequado. Ao final, são indicadas as concentrações por meio de uma análise de íon seletivo.

Palavras-chave: fluoreto, argilas, matéria-prima

INTRODUÇÃO

Em uma atividade de produção de revestimentos cerâmicos seja com um ciclo moderno de monoqueima ou com ciclo tradicional de biqueima, parte-se de uma mistura de matérias-primas, comumente denominada de pasta, a qual sofre diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades requeridas pelo produto acabado.

As matérias-primas cerâmicas são minerais que podem ser em seu estado natural ou depois de passarem por tratamento prévio. Dependendo do comportamento com a água, estas são classificadas como matérias-primas plásticas



(caulins, argilas), não plásticas (quartzo, feldspato) . Consta-se, ao longo da história, que o homem sempre utilizou argilas no decorrer do seu desenvolvimento, seja no seu uso na agricultura, na indústria, e cultura, e sem o menor nível de preocupação, devido à abundância de recurso, facilidade de manipulação e extração.

As argilas são materiais de natureza e origem muito variada, de um certo 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 amorfa⁽¹⁾.

Os carbonatos também são muito freqüentes. O tipo de carbonato mais comumente encontrado é a calcita (CaCO_3), podendo encontrar pequenas quantidades de magnesita (MgCO_3), e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)⁽¹⁾.

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 ($\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$), goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) e siderita (FeCO_3)⁽¹⁾.

Assim como os minerais de ferro, os de titânio presentes, são responsáveis pela coloração nas argilas.

As argilas podem também conter pequenas proporções de compostos solúveis em água como o gesso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$), assim como matéria orgânica⁽¹⁾.

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 um sério contaminante 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 fornos⁽²⁾.

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^(3,4)



Dentre a grande quantidade de gases emitidos de fornos, provenientes das indústrias cerâmicas o fluoreto é essencialmente importante, que junto com a outros contaminantes são liberados durante a queima de todas as matérias-primas que contenham alumínio quando esta é submetida à temperatura superior a 700°C^(5,6)

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 concentrações diárias maiores, durante um longo prazo, podem provocar efeitos nocivos ao esmalte dos dentes e aos ossos, e uma única dose em nível de gramas pode causar efeito agudo ou letal⁽⁷⁾.

A inalação e absorção, salvo raras exceções, acontecem quase que exclusivamente por exposição ocupacional ou acidental. O fluoreto ingerido ou inalado se difunde através dos tecidos celulares do corpo aloja-se nos ossos e dentes ou é eliminado pelos rins⁽⁷⁾.

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.

A quantidade de fluoreto no ar está associada basicamente a dois fatores: a atividade humana através da emissão dos efluentes industriais e através dos vulcões, que são responsáveis por grande parte do fluoreto na atmosfera.

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 que um controle dos níveis de emissões.

Para a indústria cerâmica e vidros, não existe uma legislação específica em matéria de contaminação atmosférica⁽⁸⁾. Segundo a Norma NBR 11.175-Incineração



de resíduos sólidos perigosos, da Associação Brasileira de Normas Técnica – ABNT, embora o objetivo desta Norma não seja a questão relacionada à liberação de efluentes gasosos para o meio ambiente, mas é abordado no item “4.1.4.2.3.”, a questão indicando um padrão de emissão para $7\text{mg}/\text{Nm}^3$ de Fluoreto, quando se opera com um fluxo de massa superior ou igual a $25\text{g}/\text{h}$. Caso o padrão de massa seja inferior a $25\text{g}/\text{h}$, o padrão de emissão não é aplicado⁽⁹⁾.

A importância da determinação do íon fluoreto em argilas utilizadas como matéria-prima decorre da emissão liberada ao meio ambiente durante o processo produtivo, cujos valores absolutos lançados para os ductos de exaustão estão registrados em torno de $0,1\text{-}0,8\text{kg}/\text{h}$ de fluoreto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os halogênios, especificamente o íon fluoreto, são separados do material argiloso por pirohidrólise em um tubo de quartzo onde passa uma corrente de oxigênio com vapor superaquecido a uma temperatura de 900 a 1200°C ^(10,11,12). Absorve-se o flúor volatilizado, em uma solução tampão, e mede-se a concentração de fluoreto fazendo-se uso de eletrodo seletivo.^(13,14)

Foram avaliadas amostras de argila utilizadas no pólo cerâmico do Estado de Santa Catarina, onde inicialmente passaram por um processo de secagem, em uma estufa a 100°C , por 4 horas para eliminação da umidade. Pesou-se analiticamente 1g da amostra e adicionou-se $3,0\text{g}$ U_3O_8 (catalisador), livre da presença de halogênios, transferiu-se posteriormente para uma navícula de combustão.

O processo de separação do flúor, contido na argila, foi conduzido utilizando-se um sistema de pirohidrólise, apresentado na figura 1. A navícula com a amostra foi colocada no tubo de quartzo. O sistema de refrigeração do condensador e o de geração de vapor foi acionados conseqüentemente, assim como o fluxo de O_2 , ajustado para $30\text{ml}/\text{min}$.

O forno tubular foi aquecido até $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ mantendo-se nesta temperatura durante 40 minutos. O condensado foi recolhido em uma solução eluente, transferindo-se posteriormente para um balão volumétrico de 100ml e completado o volume com água destilada.

Realizou-se o mesmo procedimento para prova em branco utilizando U_3O_8 livre da presença de halogênios.

As concentrações de fluoreto foram medidas usando um analisador de íons seletivo com eletrodos específico para fluoreto e de referência Ag/AgCl de junção simples. Uma alíquota de 10ml de solução amostra foi misturada com TISAB (total ionic adjustor buffer)⁽¹²⁾ e a concentração de fluoreto foi medida usando o método de calibração descrito no Standards Methods⁽¹⁵⁾.

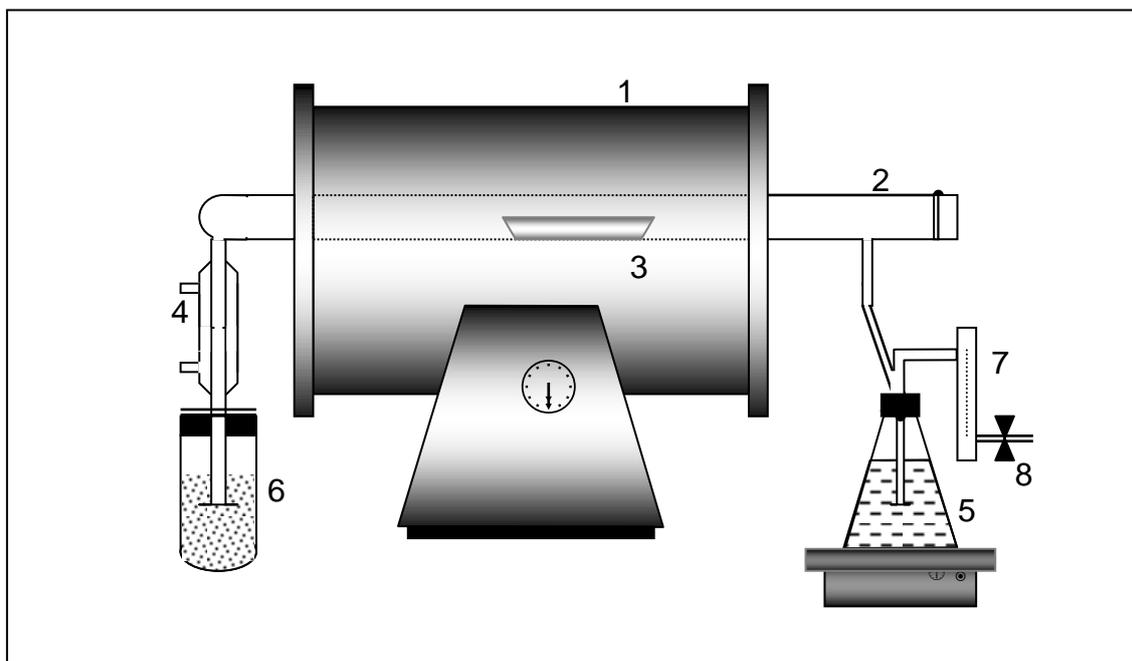


Figura 1. Sistema de pirotólise

Onde:

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| 1. Forno Tubular | 5. Gerador de vapor |
| 2. Tubo de quartzo | 6. Solução eluente |
| 3. Navícula | 7. Rotômetro |
| 4. Condensador | 8. Válvula reguladora |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliadas 18 amostras de argila extraídas e utilizadas como matéria-prima no pólo cerâmico do Estado de Santa Catarina.

Os resultados das medidas das concentrações de fluoreto em amostras (triplicada) apresentaram valores bastante similares, desta forma, para efeito de cálculos, foram utilizados valores médios das 3 repetições, apresentados na figura 2.

Os resultados obtidos para a separação do flúor contido nas argilas, com e sem adição de um acelerador de reação, U_3O_8 , utilizado, não apresentaram diferenças significativas.



A resposta do eletrodo seletivo, utilizado para detectar a concentração de fluoreto, corresponde ao aparecimento de um potencial elétrico referente à variação da “atividade” do íon para o qual ele é específico. Para o eletrodo de

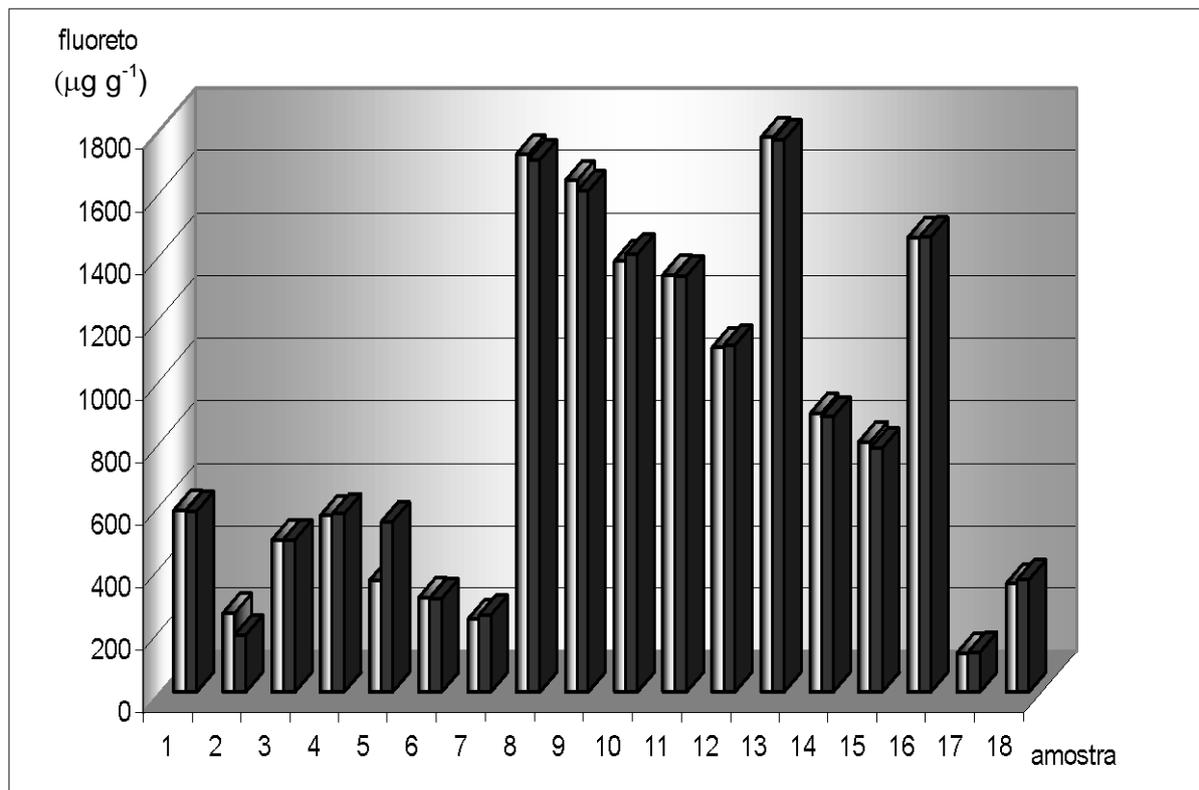


Figura 2 - concentrações de fluoreto em argila do Estado de Santa Catarina

fluoreto utilizado neste trabalho a resposta dos potenciais foram linear na faixa de 10^{-5} a 10^{-1} Molar ($0,2 - 2000 \mu\text{g g}^{-1}$), apresentando uma faixa não linear em níveis mais baixos ($10^{-6} - 10^{-5}$ Molar).

Nos experimentos foram verificados que a concentração do íon fluoreto varia amplamente de $124 - 1771,9 \mu\text{g g}^{-1}$.

CONCLUSÕES

O fluoreto está presente em quantidades diminutas de $0,01 - 0,18\%$ na matéria-prima cerâmica amostrada. Durante a queima do corpo cerâmico, o ciclo de liberação do fluoreto, como ácido fluorídrico, migrando junto aos gases pela zona de pré aquecimento e de queima (1200°C) é essencialmente importante por ser um agressor ao meio ambiente e ao homem. O teor de fluoreto na matéria-prima não indica o volume absoluto que é lançado como gás no meio ambiente. A quantidade



efetiva que é lançado, normalmente, representa só uma fração do conteúdo total da matéria-prima, que é influenciado por outros fatores, tais como: tempo de permanência em que o material se mantém na temperatura entre 700 – 1020⁰C, da quantidade de vapor d'água presente na câmara de queima e a própria composição da matéria-prima, principalmente quando esta apresenta uma certa quantidade de carbonato de cálcio ou outro componente que possa reagir e formar um complexo com o fluoreto, ocasionando uma absorção no próprio produto cerâmico, como CaF₂.

Com a finalidade de se avaliar a presença de fluoretos, na sua forma mais estável, como CaF₂, adotou a pirohidrólise, na temperatura de 1200⁰C. O CaF₂ é facilmente hidrolisado em presença de vapor d'água na faixa de temperatura de 1200 a 1300⁰C, decompondo-se em CaO e HF. O procedimento utilizado apresentou boa reprodutibilidade e alta sensibilidade para a determinação de fluoreto em argilas.

REFERÊNCIAS

- [1] A.Barba, C.Feliu, J.Garcia [et al] .”Matérias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerâmicas”, Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997
- [2] G. Routschka, A.U.Majdic, “Studies on the behavior of fluoride in the firing of refractory clay “Ziegelindustrie International. 31 (1978) 2, S. 76-86
- [3] A.Blasco, A. Escardino, G.Busani, E.Monfort, J.L.Amorós, J.Enrique, V. Beltrán, P.Negre, “Tratamiento De Emisiones Gaseosas Efluentes Líquidos Y Residuos Sólidos de la Industria Cerámica”, Espanha, 1999
- [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] C.S.Boruff, A.M.Buswell, W.V.Upton, “Adsorption Of Fluoride From Salts By Aluminium” Floc.Ind.Eng.Chem., 29(10): 1154,1987.
- [6] H.Vogel, “Reduction Of Pollution By Changes To The Klin And By Flue Gas Cleaning” ,Ziegelindustrie International,41(1) (1988), 33-36.
- [7] J.Doull.,C.D.Klaassen, M.Q.Amdur,.”Toxicology the basis science of poisons”. eds.Casaret and Doull’s 2^a ed. New York N.Y. Masmillian Publ.,1980.
- [8] Brasil. Legislação Federal-Controle da Poluição Ambiental (Atualizado Até Novembro de 1995) São Paulo: Cetesb, 1995(Série Resoluções – Secretaria do Meio Ambiente).



- [9] NBR 11175 - Associação Brasileira de Normas e Técnicas - Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – Padrões de Desempenho, Jul.1990.
- [10] American Standard Association, Inc. ASA Nº5.7, 1965,37.
- [11] R.R.Powell , O.Mennis, Analytical Chemistry ,ANCHA,vol.30,1958,p.1946.
- [12] J.C.Warf,W.E.Cline, R.D.Tevebaugh, Analytical Chemical, ANCHA, v.26,1954, p.342.
- [13] M.S.Frant, J.W.Ross Jr., SCIENCE, KAGTA, v.154, 1966,P.1553.
- [14] G.A.Rechnitz, “Chemical and Engineering” News,CENEA,v.25, 1967,p.1946
- [15] A.E.Greenberg et al “Standars methods for the examination of water and wastewater” , American Public Health Association, 1992,Wasginton,USA.

EVALUATION OF THE FLUORIDE CONTENT IN CLAYS USED AS RAW MATERIAL IN THE CERAMIC INDUSTRY

ABSTRACT

The process related to the ceramic industry produces emissions with different characteristics, which are dependent on the fabricating process generating them. Volatile substances are evolved during the firing process of the ceramic material, together with other involved gases. CO₂, SO₂, SO₃, Fluorine and chlorine originate from the materials employed as raw material. This work presents a method is based on the fluorine separation by means of pyrohydrolysis and its absorption with an adequate solvent. The fluorine determination is accomplished by using an ion-selective electrode method.

Key-words: fluoride, clays, raw-materials.