



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVEDOR
INORGÂNICO SÓLIDO PARA REDUZIR A EMISSÃO
DE FLUORETO NA INDÚSTRIA CERÂMICA**

ELITA FONTENELE URANO DE CARVALHO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella**

**São Paulo
2004**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVEDOR
INORGÂNICO SÓLIDO PARA REDUZIR A EMISSÃO
DE FLUORETO NA INDÚSTRIA CERÂMICA**

ELITA FONTENELE URANO DE CARVALHO



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

**Orientador :
Dr. Humberto Gracher Riella**

Ao Prof. Dr. Enéas Mendes-Bezerra

pelo dinamismo e entusiasmo

com que trabalhava,

estimulando o nosso

crescimento intelectual e

por compartilhar desafios e

ensinar a superar

obstáculos, em nome

do conhecimento científico

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Humberto Gracher Riella, em especial, pela orientação, pela confiança, pelo estímulo no momento certo, pela amizade, pelos ensinamentos, por acreditar sempre na capacidade de realização de cada um e pela grande paciência durante a realização deste trabalho.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na presença de seu superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues, pela possibilidade de realizar este trabalho.
- Ao curso de Pós-graduação do IPEN na presença do Dr. José Roberto Rogero, pelo dedicado trabalho do corpo docente e de secretaria.
- Ao Dr. Michelangelo Durazzo, gerente do Centro do Combustível Nuclear, CCN do IPEN-CNEN/SP, pela presteza constante em me disponibilizar tempo, ambiente e apoio na conciliação das atividades gerenciais e de pesquisa durante a realização deste trabalho.
- Ao Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Laser do IPEN-CNEN/SP, representado pela Dra. Sônia Licia Baldochi, pela permissão de utilização da infraestrutura do laboratório, facilitando a realização deste trabalho.
- Aos colegas do Centro do Combustível Nuclear do IPEN-CNEN-SP, pelo apoio e em particular, à Ary Pereira Júnior a quem agradeço a paciência e o apoio sempre presentes, solucionando os meus problemas na área de informática.
- Aos colegas e amigos da Divisão de Processamento Químico do CCN pelo apoio na realização deste trabalho e em particular aos técnicos Edvaldo Dal Vechio, João Batista da Silva Neto e José Carlos de Carvalho, a quem agradeço o apoio sempre presente na parte experimental e realização das análises químicas.
- Às amigas Elizabete Keiko Sonoda Dantas e Marycel Elena Barbosa Cotrim, pela amizade, pelo apoio diário e pela capacidade constante de ouvir as minhas inquietações.

- Aos colegas e amigos MSc. Gilberto Hage Marcondes, Nildemar Aparecido Messias Ferreira, Renê Ramos de Oliveira, Celso Vieira de Moraes, Vera Lúcia R. Salvador, Olandir Vercino Côrrea, Fábio de Castro Correa e Flávio M. S. Carvalho, pelo apoio e auxílio na realização das análises de caracterização e testes de adsorção.
- A meu filho Rafael, pela ajuda, pelo companheirismo, pela compreensão e pela amizade.
- A meus pais por saberem direcionar, conduzir e enxergar o potencial de cada um dos filhos facilitando a realização de seus sonhos.
- A Roberto Frajndlich, pelo incentivo, pela liberdade e pelo apoio das minhas realizações profissionais, pelo convívio tranquilo e hoje pela amizade.

DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVEDOR INORGÂNICO SÓLIDO PARA REDUZIR A EMISSÃO DE FLUORETO NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Elita Fontenele Urano de Carvalho

RESUMO

Ao longo do processo produtivo a indústria de revestimento cerâmico produz uma série de emissões que, dependendo da etapa em que são geradas, tem suas características bem definidas.

Entre a grande quantidade de gases emitidos de fornos, provenientes das indústrias cerâmicas, o fluoreto é especialmente importante, o qual, juntamente com a 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.

Os compostos de fluoreto na forma gasosa, mesmo em baixas concentrações, podem resultar em danos sensíveis ao meio ambiente e ao ser humano. O fluoreto pode ser assimilado pelo organismo humano por intermédio da ingestão, inalação e/ou absorção. O risco de perigo ao meio ambiente depende não só da concentração de fluoreto nos gases exauridos, mas também do tipo da composição da vegetação, da direção dos ventos, da forma de dispersão e deposição.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um adsorvedor inorgânico sólido capaz de reter o fluoreto liberado pelos dutos da chaminé das indústrias cerâmicas. Foi avaliado o teor de flúor contido nos argilosminerais utilizados como matéria-prima, o mecanismo de liberação do flúor e o desenvolvimento de um adsorvedor à base de cálcio (CaCO_3), de baixo custo e de processamento fácil. Procedeu-se igualmente a um estudo cinético de adsorção do fluoreto na forma de ácido fluorídrico.

Num processo industrial de conversão do CaCO_3 verificou-se conveniente usar pelotas com diâmetro menor do que 10mm. O valor ótimo, resultante dos estudos deste trabalho, indicam pelotas de 5 a 8 mm de diâmetro.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho conclui-se que as tecnologias mais convenientes para o tratamento das emissões gasosas com

fluoretos consistem em medidas de fim de linha e não nos ajustes no processo de queima da massa cerâmica.

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.

DEVELOPMENT OF A SOLID INORGANIC ADSORBER TO REDUCE FLUORIDES EMISSION IN THE CERAMIC INDUSTRY

Elita Fontenele Urano de Carvalho

ABSTRACT

The production of the line process inside the ceramic tile industry produces several emissions, that depending on the process stage they have well defined characteristics.

Among the large quantity of emitted gases from the kiln, originated from the ceramic industries, the fluoride is especially important, since it is associated with other contaminants. These gases are liberated during the firing of all raw materials containing aluminum and when they are submitted to temperature above 700°C.

The fluoride compounds in gaseous form, even at lower concentrations, could result into sensible harms to the environment and to the human being. The fluoride could be assimilated to the human organism by ingestion, inhalation and/or absorption. However the hazard risks to the environment, not only depending on fluoride concentration, but also the type and composition of the vegetations, wind direction, dispersion and deposition.

This work has the aim at developing a solid inorganic adsorber able to block the liberated fluoride by chimney at ceramic industries. It was evaluated the fluoride content in the clay materials used as raw material, the mechanism of fluoride liberation, the fluoride adsorption kinetic in the hydrogen fluoride medium and the development of an adsorber on calcium (CaCO_3), with low cost and easy processing.

In an industrial process for CaCO_3 conversion, it is suitable to use pellets less than 10 mm in size. The optimum value, determined in this work denoted the pellets should be between 5-8 mm in diameter.

The results obtained in the present work showed that it is more effective, to control fluorides gas emissions in the end of production line, instead of regulating the process during firing of ceramic mass.

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.

*A nossa inteligência é finita
mas a vontade infinita.*

Descartes
(1596-1650)

SUMÁRIO

	página
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Estado da arte.....	06
1.1.1. Separador inercial.....	07
1.1.2. Precipitação Electrostática.....	07
1.1.3. Filtração.....	08
1.1.4. Purificador /Lavador de Gases.....	11
1.1.4.1. Lavador úmido.....	11
1.1.4.2. Lavador a seco.....	11
1.1.5. Conversão Catalítica e Não Catalítica.....	12
1.2. Futuro.....	13
2. OBJETIVOS.....	14
3. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	15
3.1. Origem e ocorrência do flúor.....	19
3.2. Efeitos das emissões de flúor.....	20
3.3. Influência dos fatores climáticos sobre os poluentes.....	24
3.4. Bioindicação.....	25
3.5. Mecanismo de liberação do flúor.....	27
3.6. Fatores que influenciam a liberação do flúor.....	27
3.7. Medidas para redução das emissões de fluoreto.....	29
4. LEGISLAÇÃO DE INTERESSE.....	30
5. REAÇÕES GÁS-SÓLIDO.....	33
5.1. Sistemas de reação gás-sólido envolvendo partículas simples.....	34
5.1.1. Reação-difusão.....	35
5.1.2. Transferência de calor.....	35
5.1.3. Mudanças estruturais.....	35
5.2. Transferência de massa entre uma partícula simples e um fluxo de gás..	36
5.2.1. Coeficiente de transferência de massa.....	36

5.2.2.	Difusividade experimental.....	37
5.2.3.	Viscosidade dos gases.....	37
5.2.4.	Relação entre transferência de massa e a conversão dos sólidos.....	38
5.3.	Difusão dos reagentes e produtos gasosos através dos poros da matriz sólida.....	39
5.4.	Adsorção e reação química.....	41
5.4.1.	Adsorventes.....	41
5.4.2.	Adsorção de gases sobre uma superfície sólida.....	42
5.4.3.	Isotermas de adsorção taxas de adsorção química e desorção.....	43
5.4.4.	Cinética de reações gás-sólido.....	45
5.5.	Transferência de calor.....	46
5.5.1.	Transferência de calor convectivo entre uma simples partícula sólida e um gás em movimento.....	47
5.5.2.	Radiação térmica.....	47
5.5.3.	Transferência de calor condutiva em sólidos porosos.....	48
5.5.4.	Condução e Convecção combinados.....	48
5.5.5.	Transferência simultânea de massa e calor.....	49
5.6	Mudanças estruturais em reações gás-sólido.....	50
6.	METODOLOGIA.....	51
6.1.	Técnicas analíticas e metodologias usadas na determinação de flúor em argilas.....	51
6.1.1.	Equipamentos.....	52
6.1.2.	Reagentes e soluções.....	52
6.1.3.	Preparação da amostra.....	53
6.2.	Avaliação das argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica.....	54
6.3.	Mecanismo de liberação de flúor.....	55
6.4.	Desenvolvimento do adsorvedor.....	56
6.4.1.1.	Matéria-prima.....	56
6.4.1.2.	Processo de pelletização.....	57
6.4.1.3.	Técnica de pelletização.....	56

6.4.1.4.	Procedimento experimental de pelotização.....	59
6.4.2	Ensaio de adsorção do gás ácido fluorídrico.....	61
6.5.	Procedimento analítico.....	64
6.6.	Técnicas de caracterização.....	65
6.6.1	Análise química dos principais constituintes.....	65
6.6.2	Análise da superfície do adsorvedor.....	65
6.6.3	Análise da porosidade do leito.....	65
6.6.4	Análise de difração de raios X.....	66
6.6.5	Análise térmica.....	66
6.6.6	Análise de massa específica do adsorvedor.....	67
6.6.7	Análise da área de superfície por adsorção gasosa.....	68
6.6.8	Análise do teor de fluoreto.....	68
6.6.9	Análise de resistência mecânica a compressão.....	68
6.7.	Modelo.....	68
6.7.1.	Suposições.....	70
6.7.2.	Equações.....	71
6.7.3.	Velocidade de controle.....	72
6.7.4.	Método.....	73
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
7.1.	Avaliação do teor de fluoreto presente nas argilas.....	74
7.2.	Mecanismo de liberação do flúor.....	76
7.2.1.	Efeito da taxa de aquecimento na liberação de flúor.....	76
7.2.2.	Efeito da temperatura e tempo de permanência sobre a liberação de flúor.....	77
7.2.3.	Teste de queima com gradiente de temperatura.....	80
7.2.4.	Teste sobre a emissão e adsorção de fluoreto.....	83
7.2.4.1.	Influência da adição de alcalinos terrosos.....	83
7.2.4.2.	Influência da atmosfera de queima e da presença de carbono.....	84
7.3.	Desenvolvimento do adsorvedor.....	86
7.3.1	Caracterização do adsorvedor CALC ES 70-1.....	89
7.4.	Estudos de Adsorção.....	93

7.4.1	Efeito da vazão do gás reagente.....	93
7.4.2	Influência da diluição do gás reagente.....	94
7.4.3	Influência da temperatura.....	96
7.4.3.1.	Constante de reação.....	98
7.4.3.2.	Influência do tamanho da partícula.....	99
7.5.	Caracterização do adsorvedor CALCES70-1 após adsorção.....	100
7.6.	Utilização do adsorvedor após o processo de fluoretação.....	103
8.	CONCLUSÕES.....	106
9.	TRABALHOS FUTUROS.....	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

TABELAS

Tabela 01	Características das emissões de fluoreto provenientes dos fornos nas indústrias cerâmicas do pólo cerâmico de São Paulo (processo de monoqueima).....	16
Tabela 02	Valores limites de emissão de flúor em diversos países da União Européia.....	32
Tabela 03	Valores típicos das viscosidades dos gases.....	38
Tabela 04	Composição química das argilas A e B.....	56
Tabela 05	Característica química do calcário marítimo.....	56
Tabela 06	Dados gerais das condições de pelotização.....	60
Tabela 07	Dados gerais das condições experimentais.....	62
Tabela 08	Influência da forma e da atmosfera.....	85
Tabela 09	Resistência à compressão e capacidade de adsorção das pelotas de calcário marítimo.....	88
Tabela 10	Características físico-química do ligofor ES70.....	89
Tabela 11	Características físico-química do adsorvedor CALC ES70-1.....	90
Tabela 12	Parâmetros cinéticos em função da temperatura. 10%HF.....	97
Tabela 13	Diferentes regimes cinéticos (em relação a σ_p^2) de acordo com Szekely et al.....	99
Tabela 14	Influência da incorporação do CALCES70-1R(CaF ₂) na liberação de fluoreto.....	104

FIGURAS

	página
FIGURA 1 Processos de fabricação de produtos cerâmicos.....	05
FIGURA 2 Emissões de fluoreto geradas nas diversas etapas e processos de fabricação na indústria de pisos e revestimento	18
FIGURA 3 Mecanismo de liberação do flúor durante o processo de queima do material cerâmico.	28
FIGURA 4 Representação esquemática de uma reação endotérmica de uma partícula em um gás.....	35
FIGURA 5 Difusão de uma superfície sólida em um gás em movimento.....	37
FIGURA 6 Difusão da espécie "A" em um sólido poroso.....	40
FIGURA 7 Transferência de calor de um sólido em um gás em movimento	47
FIGURA 8 Sistema de pirohidrólise utilizado na análise de flúor.....	54
FIGURA 9 Mecanismo de formação da pelota.....	57
FIGURA 10 Movimento do material no pelletizador tipo prato e ação das forças Sobre uma pelota individual durante um processo de pelletização.....	61
FIGURA 11 Desenho esquemático do sistema de fluoretação.....	63
FIGURA 12 Representação esquemática do modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante.....	70
FIGURA 13 Concentração de flúor em argilas utilizadas como matéria-prima.....	74
FIGURA 14 Concentração de flúor em argilas queimadas proveniente do pólo cerâmico de Santa Catarina.....	75
FIGURA 15 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.	76
FIGURA 16 Influência da temperatura e do tempo de permanência de fluoreto durante a queima da amostra A.....	78

FIGURA 17	Influência da temperatura e do tempo de permanência na emissão de fluoreto durante a queima da amostra de argila B.....	78
FIGURA 18	Influência da temperatura e tempo de permanência na emissão de fluoreto em amostras cauliniticas com tempo de queima de 2hs (aquecimento rápido)	79
FIGURA 19	Sistema de queima com gradiente de temperatura.....	81
FIGURA 20	Teste de queima com pelotas B . Teste T1: 10°C/min a 1100°C sem tempo de permanência (tubo fechado): T2:10°C/min a 1100°C tempo 2:30min (tubo fechado) e T3: 10°C/min a 1000°C tempo: 3:30min (tubo aberto).....	81
FIGURA 21	Teste de queima com pelotas A. Teste T4 e T5 com taxa de 10°C/min a 1250 °C com tempo de permanência de 3:30min, tubo aberto e tubo fechado, respectivamente. Teste T6: taxa 1°C/min a 1250°C sem tempo de permanência.	82
FIGURA 22	Teste de adsorção de HF em CALCES70-1 em condições semelhantes . HF 1,1% e temperatura de 200°C por 1 hora.....	89
FIGURA 23	Distribuição dos poros no CALC ES 70-1.....	91
FIGURA 24	<i>Difratograma de raios-X do adsorvedor CALC ES 70 -1 obtido pela técnica de aglomeração por pelotização.....</i>	91
FIGURA 25	Ilustração do adsorvedor CALC ES70 -1.....	92
FIGURA 26	Micrografia eletrônica de varredura e micrografia óptica do adsorvedor CALC ES 70 -1.....	92
FIGURA 27	Influência da vazão do gás na taxa de conversão para pelotas de diâmetro de 7,1mm.....	94
FIGURA 28	Influência da fração do gás HF para pelotas de diâmetro de 7,1mm.....	95
FIGURA 29	Determinação da ordem da reação química em relação ao HF.....	96
FIGURA 30	Micrografia para análise superficial da pelota CALCES70-1R.....	97
FIGURA 31	Efeito da temperatura sobre a constante da velocidade de reação.....	98
FIGURA 32	Influência do diâmetro da pelota versus o tempo necessário para uma conversão de 90%.....	100
FIGURA 33	Difratograma comparativo do CALCES70-1 e do CALCES70-1R.....	101

FIGURA 34	Análise térmica comparativa do CALCES70-1 e do CALCES70-1R....	102
FIGURA 35	Microscopia eletrônica de varredura do CALCES 70-1R (CaF ₂).....	103
FIGURA 36	Desenho esquemático de um filtro de retenção de gases fluoretados utilizando o CALC ES70-1.....	110

SÍMBOLOS

b, c, d	Coefficientes estequiométrico da reação
C_A	Concentração molar do reagente gasoso A, mol/m ³
C_{A0}	Concentração molar do reagente gasoso A em um volume de gás, mol/m ³
C_B	Concentração molar aparente do reagente sólido B de uma pelota inicial, mol/m ³
d_g	Diâmetro inicial do grão
d_p	Diâmetro da pelota
$D_{e,p}$	Coefficiente de difusão efetiva de A entre os grãos de uma pelota, m ² /s
$D_{e,g}$	Coefficiente de difusão efetiva de A no grão de uma pelota, m ² /s
D	Coefficiente de difusão Knudsen do HF, m ² /s
$D_{HF,Kn}$	
D	Coefficiente de difusão binária do HF - N ₂ , m ² /s
D_{HF-N_2}	
D_{pore}	Coefficiente de difusão de A no gás no poro, m ² /s
E_a	Energia de ativação da reação química, J/mol
K	Constante da velocidade de reação química, m/s
K_0	Fator da velocidade de reação química, m/s
M_{HF}	Peso molar do HF, kg/mol
n	Ordem da reação química em relação ao reagente gasoso
r	Raio da pelota, m
r_c	Raio do núcleo encolhido do grão, m
R	Constante de um gás ideal, J/(mol K)
\mathfrak{R}	Velocidade reação por área, mol/(s mol ²)
t	tempo, s
t^*	Tempo reduzido, t/τ_{ch}
$t_{x=1}$	Tempo para uma completa reconversão, s
$t_{x=0,9}$	Tempo necessário para a conversão de 90%, s
X	Fração de B convertido

Y_{AO}	Fração molar de A no volume de gás
α, β	Constantes
ε_p	Porosidade intermolar
ε_g	Porosidade intramolar
ψ	Concentração reduzida (C_A/C_{AO})
η	raio reduzido da pelota, $2r/d_p$
σ_g	resistência da difusão intragranular comparada à resistência química
σ_p	resistência da difusão intergranular comparada à resistência química
τ	tortuosidade dos poros
τ_{ch}	tempo para conversão completa no regime químico (eq.42)
τ_p	tempo para conversão completa no regime de difusão intergranular (eq.43)
τ_g	tempo para conversão completa no regime de difusão intergranular (eq.44)
ξ	raio reduzido da partícula

Desde a formação do planeta Terra, há cerca de 4,5 bilhões de anos, teve início uma dinâmica e intensa cooperação entre o sistema geofísico, a biosfera e a composição atmosférica. Essa cooperação, que continua até os nossos dias, é responsável pela diversificação dos processos físico-químicos que modelam o planeta como um todo.

Quando falamos em desenvolvimento, vêm-nos à mente idéias como evolução, domínio do saber técnico-científico, crescimento econômico, produtividade. A atividade mais representativa é a industrial, em que, em termos quantitativos, é medida por meio de índices econômicos.

Após a Segunda Guerra Mundial, o mundo ocidental teve como modelo de desenvolvimento o crescimento econômico obtido em curto prazo mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Esse modelo gerou impressionante excedente de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, conseqüentemente problemas econômicos.

O mundo enfrenta hoje as três crises que ameaçam estropiar a civilização no século XXI: a deterioração do meio ambiente natural; a dissolução contínua das sociedades civis na ilegalidade e a falta de vontade pública necessária para mitigar o sofrimento humano e promover o bem-estar. Os três problemas têm como causa comum o desperdício. Aprender a lidar de forma responsável com esse desperdício é uma solução comum, uma solução raramente reconhecida, muito embora se apresente de forma cada vez mais clara.

Nota-se uma crescente pressão, tanto interna quanto externa, no sentido de se adequar o desenvolvimento, preconizado pelo modelo socioeconômico adotado pelo Brasil, importado do Hemisfério Norte, à manutenção da qualidade ambiental e, ainda mais, recuperar essa qualidade, onde, por força da atividade humana, tenha sido degradada. O País, assim como todo o mundo moderno, encontra-se no momento de

reorientar as estratégias desenvolvimentistas em direção ao crescimento econômico ecologicamente sustentado. Tecnologias limpas estão sendo desenvolvidas, viabilizando processos e produtos melhores, além de menos poluentes. Essa política interfere, incisivamente, no mercado nacional, pois a diminuição do impacto das atividades econômicas sobre o meio ambiente assegura a eco-eficiência da empresa, inserindo-a em um novo cenário de negócios, habilitando-a para a globalização dos mercados que marca este final de século.

O Brasil, como a maior parte dos países do Hemisfério Sul, baseou suas estratégias de desenvolvimento no modelo industrial importado dos países do Hemisfério Norte. Assistimos a um processo de urbanização rápida e concentrada nas Regiões Sul e Sudeste do país e à consolidação em determinadas regiões, de uma agricultura altamente tecnificada.

Se juntamente com esse modelo não veio a prosperidade dos países do Norte, podemos dizer que não deixou de gerar riquezas nas regiões metropolitanas e seus entornos e em determinados núcleos regionais concentrou-se a maior parte do PIB brasileiro, um parque produtivo e um mercado de consumo de padrão internacional. No entanto, os problemas socioambientais, aqui, foram e continuam cada vez mais agudos.

Os problemas ambientais vêm ganhando espaço na agenda internacional desde os anos 1960. Enquanto a questão ambiental é prioridade para uns, para outros não passaria de um modismo inventado por aqueles grupos avessos ao progresso. A partir desta década, cientistas, ambientalistas, ecologistas e economistas do Primeiro Mundo, representantes da sociedade pós-industrial, passaram a se reunir para solucionar os problemas de degradação e prevenir um possível colapso do meio ambiente.

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

- contaminação atmosférica;
- efluentes líquidos; e
- resíduos sólidos.

A poluição atmosférica é um fator que afeta de forma global a vida de todos nós e os efeitos causados sobre o meio ambiente já são há bastante tempo conhecidos, especialmente nos países industrializados da Europa, da América do Norte e do Japão.

A legislação ambiental europeia impôs restrições extremamente rígidas em relação às concentrações atmosféricas e ou emissões de fábrica cerâmicas com respeito a evidência disponível de que tais emissões têm efeitos prejudiciais em plantas e animais próximos a fábricas que são especialmente sensíveis ao fluoreto, principalmente no período da primavera quando a produção aumenta nas fábricas e grande quantidade de flúor é liberada ao ar em um curto período de tempo¹⁻³.

Brodstriet ⁴ definiu cerâmica como um ramo da indústria em que “minerais de composição inconstante e pureza duvidosa são expostos a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempo que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, formando produtos heterogêneos e não estequiométricos, conhecidos como materiais cerâmicos”.

Por outro lado, a partir da década de 1960 a ciência dos materiais evoluiu demasiadamente rápida, os fatores como composição, pureza, temperatura de queima, tempo de queima, homogeneidade começaram a receber sua devida importância, a ponto de a definição adotada pela Associação Brasileira de Cerâmica, segundo a proposição apresentada por Santos⁵, ser: “cerâmica é a arte, ciência e tecnologia de fabricar e usar peças sólidas, as quais têm como componente essencial, e são constituídas, em grande parte, por materiais inorgânicos não metálicos, denominados materiais cerâmicos”.

Fazendo-se uma retrospectiva da evolução da indústria cerâmica nacional, verifica-se que no início dos anos 1970 a produção de revestimentos cerâmicos atingiu uma demanda continuada, fazendo com que a indústria ampliasse significativamente a sua produção surgindo novas empresas⁶. Por muitos anos, essa indústria ocupou uma posição de destaque no mercado internacional, tendo sido a segunda maior exportadora mundial. Nos últimos anos, contudo, a participação de produtos brasileiros nesse mercado vem sendo reduzida a favor dos líderes, China, Itália e Espanha⁷.

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos se consolidou como uma das principais de todo o mundo ao ultrapassar a cifra de meio bilhão de metros quadrados produzidos ao longo do ano. A produção em 2002 foi de 508,3 milhões de m². O setor desenvolveu um parque fabril peculiar, em que expressiva parte de sua produção é fabricada pelo processo de via seca. Esse método, menos oneroso e de qualidade a altura das exigências das normas internacionais de qualidade, contribuiu para

desenvolver o maior mercado consumidor do mundo ocidental, com vendas no território nacional da ordem de 456,3 milhões de m².

Estudos mostram que cerca de US\$ 2,2 bilhões são movimentados pelas 120 indústrias de revestimentos cerâmicos no Brasil, dispostas preferencialmente em quatro grandes centros produtores, tais como Criciúma (sul do estado de Santa Catarina), Suzano (Grande São Paulo), Mogi-Guaçu a Santa Gertrudes (sudeste do estado de São Paulo) considerando toda a cadeia produtiva, comercial e de serviços⁷.

A indústria do revestimento cerâmico apresenta uma grande oportunidade de geração de emprego e renda. São cerca de 23 mil empregos diretos nas indústrias e mais de 325 mil indiretos⁷.

No processo de fabricação de produtos cerâmicos “tradicionais”, como apresentado na FIG.1, independentemente de como seja efetuada a escolha das matérias-primas a serem misturadas em uma massa, para se obter a justa composição, as fases produtivas serão invariavelmente as seguintes^{8,9}:

- seleção, controle de lavra;
- preparação das matérias-primas;
- preparação da massa, por meio de apropriada moagem (via seca ou úmida);
- conformação dos semi-acabados (prensado a seco, extrusão, colagem);
- secagem (por convecção, lenta ou rápida, por irradiação);
- várias operações para agregar valor estético ao produto (normalmente, esmaltação);
- queima (tradicional ou rápida; monoqueima; biqueima, terceira, quarta etc.);
- escolha, embalagem e estocagem.

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 por intermédio de emissões de pós e gases, descarga de águas industriais e rejeitos, resíduos de fabricação e de tratamento^{9,10}.

É indiscutível a importância e a contribuição da indústria cerâmica para o

desenvolvimento econômico de uma determinada região. No entanto, como todo progresso, existe o aspecto negativo que é a exploração da matéria-prima, a emissão de poluentes quer seja na atmosfera, nos rios, nos lagos, o que acarreta perda de qualidade ambiental e de vida da população circunvizinha.

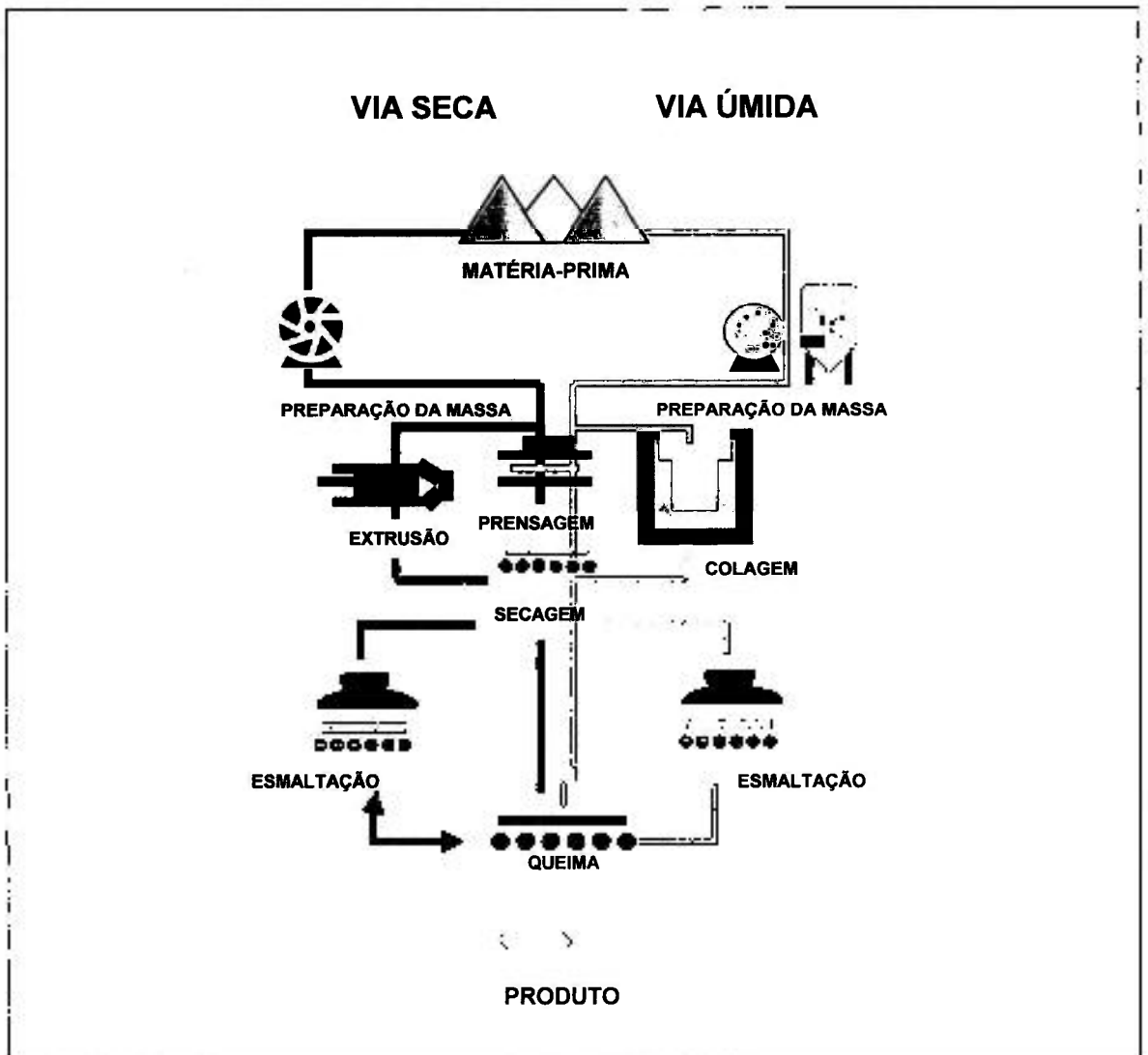


FIGURA 1 – Processos de fabricação de produtos cerâmicos⁸.

O aumento da diversidade de materiais e substâncias químicas produzidas e a deficiência para avaliar e identificar os meios de prevenir os riscos potenciais ao homem e ao seu ambiente, tendo como conseqüências imediatas o crescimento dos casos de doenças agudas e crônicas, tanto dos trabalhadores industriais como na população em geral.

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-prima¹¹⁻¹⁴.

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 fluoreto¹²⁻¹⁴.

Segundo a literatura, comparando-se a outras indústrias, a cerâmica é a que menos emite fluoreto. Porém, os compostos de flúor na forma gasosa, mesmo em baixas concentrações, podem resultar em danos sensíveis ao meio ambiente e ao ser humano. O fluoreto pode ser assimilado pelo organismo humano por meio da ingestão, inalação e/ou absorção (contato local). O risco de perigo ao meio ambiente depende não só da concentração de fluoreto nos gases exauridos, mas também do tipo e da composição dos vegetações, da direção dos ventos e da dispersão¹.

1.1. Estado da Arte

Nas últimas décadas o cuidado com o meio ambiente vem aumentando significativamente. Políticos, cientistas e grupos ecológicos têm movimentado a opinião pública de tal forma que a legislação têm limites de emissão bem definida para diversos processos e atividades industriais. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos conduziu muitos países a tornarem-se partidários nesta conduta. O Brasil através de novas legislações busca proteger o meio ambiente da poluição industrial reconhecendo a necessidade de a indústria permanecer economicamente viável^{15,16}.

As emissões no ar provenientes de diversos tipos de plantas industriais envolvem uma faixa de materiais que incluem particulado, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, ácido clorídrico, compostos orgânicos voláteis, dioxinas e metais pesados^{1,14-16}

Atualmente existem diversas tecnologias para controlar as emissões dos poluentes, sendo classificados em grupos de acordo com o mecanismo aplicado e as espécies poluentes presentes, tais como.

- Separador inercial – sólido e líquido;

- Separador Eletrostático – sólido e líquido;
- Filtração – sólido;
- Purificador /Lavador de gás – sólido, líquido e gases
- Conversão por catálises – sólido, líquido e gases

Algumas dessas técnicas envolvem uma série de poluentes tais como o separador inercial, o eletrostático e a filtração. Outros envolvem uma conversão química ou física dos poluentes, nesse caso utiliza-se o purificador/lavador e a catálise^{16,17}.

1.1.1. Separador inercial

A separação inercial ocorre quando um gás carregado de partículas relativamente grandes é direcionado em um caminho curvo, onde a inércia das partículas tende a manter a trajetória deles em uma linha direta na parede enquanto o gás percorre por uma curva fora, ao redor da parede. O tipo de coletor inercial mais utilizado é o ciclone.

O gás entra em um ciclone tangencialmente ou axialmente, onde é induzido a girar dentro do ciclone formando um turbilhão. Aplica-se a força centrífuga do vapor do gás forçando as partículas maiores e ou mais densas sobre a parede interior do ciclone. Os ciclones cobrem uma ampla margem de tamanho de partículas, desde 1 a 1000 μm . Os ciclones são relativamente pequenos e com custo de instalação e operação baixo. Sua construção é simples e podem ser fabricados em diversos materiais incluindo cerâmicos e metais^{9,10,16,17}.

1.1.2. Precipitação eletrostática

A precipitação eletrostática consiste de uma técnica baseada em dois processos fundamentais:

- i) partícula carregada;
- ii) partícula agrupada.

O processamento consiste no gás que é passado em um campo elétrico obtido entre cátodos e ânodos. A descarga ao redor do cátodo causa ionização das moléculas de gás e emissão de elétrons que estão no ânodo. Alguns desses elétrons colidem com a cinza do particulado, devido ao movimento Browniano e ao movimento do campo induzido, carregando negativamente o particulado. O particulado carregado é removido do prato do ânodo onde forma um aglomerado de pó.

Este equipamento tem dimensão extremamente grande e um custo de capital alto. São extremamente sensíveis aos processos químicos, aos particulados, a temperatura e a umidade do gás etc. Os desenvolvimentos mais recentes têm-se concentrado em duas áreas: energização pulsada e COHPAC (COmpact Hybrid PArticulate Collector)^{9,10,16,17}.

1.1.3. Filtração

A filtração envolve um número de mecanismos de separação para remover partículas sólidas dos gases. Entre eles:

- i) Interseção direta ou peneiramento de partículas grandes sobre a superfície do filtro;
- ii) Separação inercial de pequenas partículas sobre fibras individuais do filtro da fábrica;
- iii) Separação difusional de muitas partículas finas por colisão Browniana com fibras individuais.

Os filtros utilizados na Europa são do tipo "out side-in" e tipo "pulse-jet", onde o fluxo de gás contaminado permeia pelo interior do filtro tipo tubo (filtro manga) de dentro para fora. O material formado no filtro é periodicamente removido injetando ar de alta pressão pelo lado limpo do filtro. Os filtros são coletores eficientes e podem operar a baixa pressão. Essa performance independe da natureza química e/ou física do processo do particulado.

Os filtros consistem basicamente de materiais têxteis variando do tecido trançado ao feltro e do revestimento do vidro ao polímero, apresentando-se como um limitante na sua aplicação à temperatura. As fibras cerâmica e metálica também foram desenvolvidas mas não são amplamente usadas. Os últimos desenvolvimentos foram concentrados no sentido de melhorar a durabilidade química e térmica, otimizando os filtros a um custo baixo.

Os últimos desenvolvimentos incluem novas fibras, tais como os co-polímeros (P84) e poli-eter-etercetona (ZYEX). A fabricação de novos tecidos incluem o feltro com uma mistura de algodão e fibras sintéticas de algodão como RYTON sobre PTFE e tecidos confeccionados de pequenas quantidades de finas fibras de seda, náilon e raiom.

No desenvolvimento de membranas devemos ainda ressaltar o uso de PTFE expandido, patenteado por Gore e comercializado como GORETEX.

Novas fabricações à base de fibra de vidro, tal como HUYGLAS, são incorporadas ao feltro. Tratamentos superficiais com membranas de microporos como o TETRATEX, RAVLEX e GORETEX estão sendo atualmente testados.

Outros desenvolvimentos foram baseados na incorporação de finas fibras na superfície do feltro mudando a porosidade da superfície e/ou a aplicação de uma membrana na superfície para reduzir a porosidade, entre elas a espuma de poliuretano, assim como camadas de polímeros terciários apresentaram-se até o presente momento muito eficientes. Todas essas iniciativas resultaram em:

- i) baixa penetração da partícula;
- i) baixa massa residual (depois da limpeza);

Contudo, não se conclui se são válidas todas essas melhorias técnicas a um custo satisfatório.

O filtro do tipo “pulse- jet” ou filtro tipo manga necessitam de um suporte para cada “bag” ou saco, o que implica um custo de capital e operacional. Visando à redução desse custo tem-se induzido o desenvolvimento de filtros rígidos e semi-rígidos.

Materiais alternativos utilizados na fabricação dos filtros manga incluem tecidos trançados e polímeros sinterizados. Esses materiais são limitados devido à baixa performance dos polímeros, sendo o polietileno sinterizado um bom exemplo, dado o limitante térmico e a durabilidade química.

Todas essas alternativas favorecem um aumento de capital e de operação sobre os filtros convencionais, e ainda a vantagem de ocuparem um espaço físico menor para uma dada área de filtração, assim como uma boa eficiência. Existem poucos filtros instalados, o que inviabiliza uma avaliação do custo-benefício.

Filtros à base de cartuchos são filtros que possuem uma tecnologia já estabilizada e são muito utilizados na filtração de gás/sólido e líquido.

Os filtros rígidos oferecem diversas vantagens em relação aos filtros de tecidos, entre elas podemos citar:

- i) Não necessitam de “bags” ou sacos;
- ii) Operam em temperaturas de até 900°C;
- iii) Verifica-se estabilidade química.

A estabilidade química dos materiais cerâmicos é melhor do que a das fibras poliméricas, apresentando um maior tempo de vida útil.

Os materiais cerâmicos são muito utilizados, possuindo uma capacidade de operação em temperaturas altas e resistência a corrosão de gás ácido. Apresentam uma excelente capacidade de remoção de particulado. Os filtros cerâmicos possuem a vantagem de se trabalhar em temperaturas mais baixas num processo onde possa existir a presença de material incandescente, havendo o risco de este ser transportado.

No campo da filtração a quente, os materiais cerâmicos estão em uso há cerca de oito anos, no entanto ressaltamos que a tecnologia ainda está em desenvolvimento. Porém, mesmo com o período de tempo curto, os filtros cerâmicos mostraram um potencial e uma gama extensiva de aplicações.

As diferentes formas encontradas nos filtros cerâmicos se devem às diferentes aplicações. As características mais comuns para as diferentes formas existentes são apresentadas abaixo:

- i) arranjo físico;
- ii) dureza, alta densidade (ou granular) versus os macios ou de baixa densidade (ou fibrosos);
- iii) direção do fluxo de gás através da parede do filtro (de dentro para fora ou de fora para dentro);
- iv) material de construção (carbeto de silício, silicato de cálcio).

A forma física do filtro amplamente adotada é a tipo vela ou tubo, que consiste de uma derivação da "bag" ou bolsa utilizada no filtro de tecido. Esse tubo é fechado na base, flangeado e suspenso em um tubo de aço inoxidável – a poeira é coletada no lado de fora dos filtros proveniente da passagem de gás na direção de baixo para cima. O material de poeira é periodicamente removido por meio de um jato de ar limpo injetado inversamente ao fluxo do gás contaminado.

Os materiais cerâmicos utilizados na fabricação dos filtros rígidos incluem as argilas, o carbeto de silício, o silicato de alumínio e a mulita. Eles podem ser agrupados em duas categorias:

- i) duros, alta densidade (argila compactada, carbeto de silício);
- ii) macios, baixa densidade, tipo fibroso (silicato de alumínio)^{9,10,16-19}

1.1.4. Purificador/Lavadores de gases

A lavagem dos gases pode ser realizada por via úmida ou seca. Ambos os sistemas são eficientes para remover gases poluídos e materiais particulados.

- i) Sistema seco - Injeção de sorvente seco, sistemas semi-seco, lavagem de spray seco, reativação da água/em tubo.
- ii) Sistema Úmido - Não-regenerável, regenerável (cal/sulfato de cálcio hidratado (gesso)).

Usualmente existe uma controvérsia entre eficiência de limpeza dos gases e custo desses sistemas, o que permite que essa tecnologia esteja constantemente em desenvolvimento.

1.1.4.1. Lavador úmido

É uma tecnologia amplamente utilizada na retenção de várias espécies de gases poluentes e de material particulado. Todos esses lavadores favorecem um contato direto do gás com o líquido do lavador, ativando a retenção dos gases poluentes e particulados.

O processo de contato entre o gás e o sorvente é o fator limitante da eficiência do sistema. O contato é bastante acentuado em lavadores úmidos em diferentes formas e projetos, tais como: lavador em leito compactado, lavador em leito móvel, coluna de lavagem, lavador Venturi, lavador de condensação e de espuma.

Todos os sistemas úmidos normalmente utilizam água, absorvendo e diluindo os poluentes, com baixo custo. Esse sistema, após a lavagem dos gases poluentes ou materiais particulados, necessita posteriormente de um tratamento do efluente gerado.

Experiências de absorção de misturas de gases ácidos como o SO_2 e HCl possuem boa eficiência, não ocorrendo o mesmo com material particulado, fazendo com que, em plantas industriais, se utilizem os processos de lavagem de gases e de filtração^{9,17,19,20}.

1.1.4.2. Lavador a seco

A tecnologia de lavadores a seco tem sido desenvolvida nos últimos seis anos. Uma tendência para a “não-geração de efluente líquido” assim como a habilidade para controlar e reter muitos poluentes, em diversas plantas e aplicações, atingindo os limites legislativos faz que essa tecnologia pareça bastante atraente.

O sorvente é injetado no fluxo de gás como um material particulado ou como lama (lavador spray seco). A mistura é formada pela injeção do sorvente em alta velocidade e em uma região turbulenta do duto de gás. Reatores, incluindo os ciclones, podem ser incorporados para aumentar tanto o tempo de residência do sorvente no duto quanto o grau de reação. Depois da reação, o sorvente é coletado em um filtro^{9,17,19,20}.

1.1.5. Conversão catalítica e não catalítica

Alguns poluentes, notavelmente os compostos orgânicos voláteis (VOC) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) podem ser eliminados pela conversão química. Em geral, isso é feito com ou sem unidades catalíticas.

i) Conversão catalítica

Os materiais catalíticos variam com o processo entretanto incluem os materiais suportes entre eles o dióxido de titânio e alumina ferro onde são depositados os materiais ativos como o vanádio, o molibdênio, o ferro e o cromo em várias formas. Outros materiais são utilizados sem o suporte incluindo este caso, as zeólitas e o carvão ativo. Os diversos materiais são operados em diferentes temperaturas para diferentes aplicações. O material catalítico está presente no fluxo do gás como um revestimento sobre uma matriz com grande área de superfície, onde interiormente contém um gás. As geometrias internas típicas incluem a forma de prato, a de colméia, a de grade e as pelotas. As unidades trabalham na temperatura adequada ao processo de conversão e com um tempo de residência de gás conveniente na medida do possível.

Os processos catalíticos são muito utilizados em plantas de incineração onde incluem a redução do óxido de nitrogênio (NO_x) para nitrogênio e oxigênio; a oxidação do composto orgânico volátil (VOC) para dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O); absorção/adsorção/conversão de óxidos de enxofre (SO_x); absorção/adsorção de metais pesados e dioxinas¹⁹⁻²².

ii) Conversão não-catalítica

Processos não-catalíticos envolvem praticamente as mesmas reações utilizadas nas reações catalíticas, porém, nesse caso, não se faz uso de um catalisador assim como as temperaturas utilizadas são mais altas. Os gases provenientes de incineradores não são convenientemente tratados com esse tipo de sistema. Normalmente aplica-se essa tecnologia a um processo não-catalítico de tratamento para emissões de NO_x .

As novas tecnologias para limpeza de gases emitidos para a atmosfera possuem a cada dia um sistema ou mesmo uma junção de várias tecnologias que estão cada vez mais complexas, envolvendo um custo de capital e de operação muito alto podendo somente ser justificado pela pressão da legislação vigente em cada região ou país ou pelo alto custo por dispor poluentes ao meio ambiente. Existem sistemas altamente eficientes na Áustria e na Alemanha que envolvem um custo de 50% acima do custo de operação total da planta. Nas indústrias cerâmicas de países com alta produtividade e avanço tecnológico, o uso de processos por via seca para a retenção ou limpeza dos gases fluoretado está a cada dia sendo mais utilizado, principalmente em indústrias que fazem uso de combustível a gás ou a óleo. Dois sistemas têm sido essencialmente adotados com sucesso:

1. Sorção a seco com injeção de cal hidratado em um reator com filtro de algodão para retenção da poeira;
2. Sorção química com o uso de filtros compactados¹⁹⁻²².

1.2. Futuro

No futuro, adaptações das tecnologias hoje existentes terão um grande potencial na área de limpeza de gases da chaminé, tais como:

- i) A tecnologia das membranas em desenvolvimento em diversas indústrias tem como finalidade a separação seletiva de gás. Essa tecnologia está sendo adaptada em laboratório e planta piloto para separação de CO₂ presente no fluxo de gás. Tanto o custo de capital quanto de operação das membranas é e permanecerá no futuro recente muito proibitivo;
- ii) A biotecnologia apresenta-se como muito promissora no desenvolvimento de microorganismos, que pode, com sucesso, sobreviver no fluxo de gases do meio ambiente e de processo, principalmente poluentes como o SO₂;
- iii) A tecnologia de irradiação incluindo a irradiação com elétron beam em misturas de gases, por exemplo a oxidação de NO_x para ácido nítrico e SO₂ para ácido sulfúrico em presença de água.

Ainda não está claro quando tecnologias como essas estarão disponíveis, de forma segura e a um custo aceitável comercialmente¹⁵⁻²².



Os objetivos do presente trabalho estão voltados para o desenvolvimento de um sistema de retenção de fluoreto mediante a obtenção de produtos inorgânicos por meio da utilização de técnicas de baixo custo.

A aplicação prática desse adsorvedor inorgânico pressupõe a sua obtenção sob a forma granular estável, de modo que possa constituir um leito pelo qual se retém o gás fluoretado, assim como o estudo dos aspectos cinéticos das reações químicas envolvidas e o desenvolvimento de uma equação matemática que represente o progresso da reação com flúor.

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 as 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 materiais cerâmicos podem submeter-se a uma ou duas queimas, o que se chama de processo de monoqueima e biqueima, respectivamente. Em casos de peças decoradas aplica-se uma terceira queima a uma temperatura menor.

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.

Troll e Farzaneh²³ estudaram a liberação de fluoreto durante a produção de tijolos e fez uma comparação com o teor inicial de fluoreto presente nos minerais.

Hermann²⁴; Strohmenger²⁵; Kolkmeier¹; Hauck e Hilker²⁶; Dehne²⁷; Heller-Kallai et al²⁸; Amison²⁹; Palmonari e Timellini³⁰; Schmidt e Scholze³¹; Eckhardt et al³²; Fabbri³³; Müller^{34,35}; Alexanian et al³⁶; Reymer e De Jong³⁷; González et al.³⁸ realizaram estudos referentes à emissão de fluoreto, cloreto e enxofre liberados durante o processo de queima. Os fumos provenientes do processo de preaquecimento e queima consistem basicamente de substâncias provenientes da combustão, compostos gasosos provenientes da decomposição das matérias-primas e partículas de pó em suspensão. Os gerados na etapa de resfriamento são constituídos de ar quente podendo conter

partículas de pó em suspensão.

A TAB.1 apresenta as características das emissões atmosféricas de fluoreto das indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos emitidas pelas chaminés de algumas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes. As emissões estão em função do tempo e dos contaminantes presentes. Os dados foram obtidos por intermédio de monitoramento em três unidades produtivas.

TABELA 1 – Características das emissões de fluoreto provenientes dos fornos nas indústrias cerâmicas do pólo cerâmico de São Paulo (processo de monoqueima)³⁹

Indústria	Período	Produção Pisos (m ²)	Fator Emissão (g/1000m ²)	Emissão (kg/ano)
A (4 fornos)	1996/2001	63.303.793	1.978,7	20.876,53
B (3 fornos)	1993/2001	39.842.332	1.978,7	8.759,56
C (2 fornos)	1996/2001	26.662.000	1.978,7	8.792,67

Esses dados foram obtidos mediante amostragens simultâneas, na entrada e saída do equipamento de controle, efetuadas pela indústria, usando metodologia adotada pela Cetesb. O método de amostragem de fluoreto consiste do L9.213 – dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação de fluoreto pelo método do eletrodo específico⁴⁰.

A coleta dos dados de quantidade de poluentes emitidos pelas chaminés de algumas indústrias do pólo cerâmico de São Paulo e do material em suspensão que chega às cidades de Santa Gertrudes e Cordeirópolis não pode ser disponibilizada, por motivos internos desta, assim como os referidos valores apresentados na tabela acima indicam uma padronização obtida pelas três indústrias estudadas.

Devido ao caráter sigiloso das monitorações e análises do teor de flúor realizadas, pelas indústrias e pelo pesquisador, não discutiremos a utilização de dados climatológicos, a predominância dos ventos e a localização das estações de amostragem da região estudada, o que dificulta uma melhor avaliação sobre o real papel dos fatores climáticos na dispersão dos poluentes do referido pólo cerâmico.

Em 1990 o Laboratório da Unitá Sanitári Locale di Modena nº16 (PMP) e o Servizio de Igiene Pubblica della Unitá Locale nº 17 em colaboração com a Universidade

de Estudos de Modena da Itália realizaram um estudo sistemático avaliando alguns contaminantes específicos, não habituais, nas emissões do setor cerâmico. Os resultados indicaram a presença de NO_2 , SO_2 , NH_3 , Cl_2 e B^9 .

No que se refere à indústria cerâmica brasileira poucos dados são documentados e na sua maioria não têm significância estatística. Durante a queima do material cerâmico, substâncias voláteis são liberadas, juntamente com o fluxo de gases. O dióxido de carbono, o dióxido e trióxido de enxofre, o 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 900°C . Os principais compostos emitidos estão na forma de ácido fluorídrico (HF) e, em alguns casos, sublimados, como fluorsilicato de amônio, de cálcio ou de sódio, assim como particulados, especialmente na forma de fluoreto de cálcio (CaF_2). Embora exista um desconhecimento da distribuição desses materiais, o processo responsável para tal infelizmente não foi ainda pesquisado^{13,26,27,35,41-43}.

Compostos de enxofre são formados pela oxidação ou hidrólises dos componentes presentes na matéria-prima. Estão representados no fluxo de gases, como SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2S assim como sulfatos de cálcio (CaSO_4)^{13,26,27,35,42}.

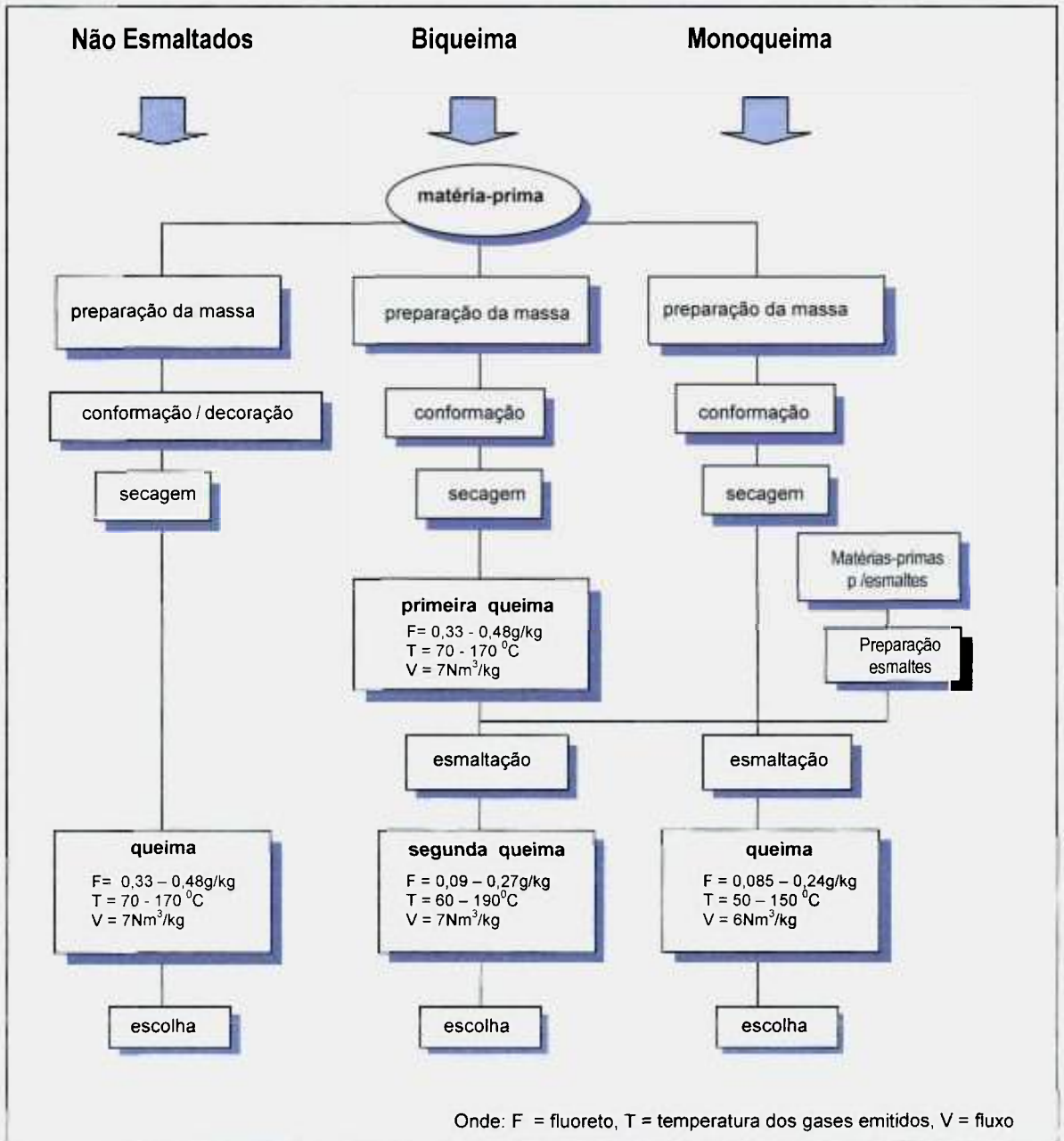
Óxidos nitrosos, NO , NO_2 etc. são produzidos pela combustão e pela hidrólise provenientes das argilas e do combustível^{1,9,13}.

Os cloretos são liberados quando normalmente se utilizam como matéria-prima argilas sedimentares, estando estes presente no fluxo de gases na forma de cloreto férrico (FeCl_3) e ácido clorídrico (HCl)^{1,9,13}.

No fluxo de gases encontramos também os gases de carbonização, C_mH_n , etc. sujeiras, fuligem e poeira provenientes de partículas de areia e argilas, assim como sulfatos e cloretos. Na FIG. 2 é apresentada a característica da emissão gasosa de fluoreto em uma indústria cerâmica localizada na Itália³¹ para diversos processos de fabricação e principais etapas, indicando vazão, temperatura e massa de poluente liberado ao meio ambiente, referente à quilo do produto⁹.

O primeiro questionamento referente à presença de fluoreto na atmosfera

deu-se em 1971, com a publicação divulgada no Seminário de Controle Ambiental realizado em Rotterdam, onde se informava que as indústrias de tijolos e telhas eram responsáveis por essas emissões nos Estados Unidos⁴¹. Outras publicações também atribuíram uma significativa proporção de fluoreto na atmosfera proveniente da indústria de tijolos⁴⁴.



Fonte: Tratamento de emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos de la industria cerámica⁹

FIGURA 2 – Emissões de fluoreto geradas nas diversas etapas e processos de fabricação na indústria de pisos e revestimento

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

A indústria cerâmica tem mostrado uma atenção especial para a emissão de compostos de fluoreto e de cinza leve. Os perigos das emissões de cinza leve são conhecidos pela indústria de queima de carvão, porém a emissão de fluoreto é considerada um sério perigo ambiental, devido ao desaparecimento de árvores ornamentais e coerentes à extinção de abelhas e à danificação de prédios.

3.1. Origem e Ocorrência do Flúor

A distribuição do fluoreto na natureza é muito ampla e em quantidades muito variáveis. O flúor representa 0,065% na crosta terrestre correspondendo ao décimo terceiro elemento, sendo de 5 a 10 vezes mais abundante que o cobre e o zinco. É um elemento ubíquo, ocorrendo no solo em muitas formas combinadas, como nos minerais fluorita ou fluorospar (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)⁴⁵.

A disponibilidade de fluoreto nas rochas e nos solos prevalece em regiões vulcânicas ativas ou não. Além da contribuição natural de fluoreto ao ecossistema, há também a contribuição de diversas indústrias que manipulam essas formas insolúveis. Estima-se que as reservas brasileiras atendem para as necessidades do país, e são encontrados nos estados do Ceará, do Rio Grande do Norte, da Paraíba, da Bahia, do Espírito Santo, de Minas Gerais, do Paraná e de Santa Catarina.

Georgius Agrícola descreveu o uso do mineral fluorita como um fundente; Schwandhard, verificou que o vidro era atacado quando tratado com uma mistura de fluorita e ácido. O flúor foi isolado por Henry Moissan. O flúor era pouco usado até o desenvolvimento da indústria nuclear^{46,47}.

A concentração de fluoreto no solo apresenta uma variação muito grande uma vez que depende de diversos fatores como a formação geológica, o uso de fertilizantes fosfatados e pesticidas, água de irrigação, deposição de gases e de partículas ou indústrias que manipulam compostos de flúor.

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 valência⁸.

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^{8,14}.

3.2. Efeitos das Emissões de Flúor

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 ao nível de gramas pode causar efeito agudo ou letal^{48,49}.

Quanto aos riscos para a saúde humana, estudos da Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças – ATSDR, norte americana indicam que o fluoreto de hidrogênio, HF, quando em concentrações abaixo de 2,5mg.m⁻³ de ar, não causa nenhum efeito adverso aos trabalhadores expostos^{48,49}.

A inalação e a absorção, em raras exceções, acontecem quase que exclusivamente por exposição ocupacional ou acidental. A ingestão ocorre por intermédio de alimentos, bebidas, águas de abastecimentos, cremes dentais, etc.⁴⁸.

O fluoreto ingerido ou inalado se difunde através dos tecidos celulares do corpo alojando-se nos ossos e dentes ou é eliminado pelos rins⁴⁸.

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 intoxicação aguda ocorre quando há uma breve exposição a uma alta concentração de fluoreto, podendo provocar náuseas, vômitos, diarréias, dores abdominais etc.^{48,49}.

A quantidade de fluoreto no ar está associada basicamente a dois fatores: a atividade humana pela emissão dos efluentes industriais e pelos vulcões, que são responsáveis por grande parte do fluoreto na atmosfera. Entre as principais fontes industriais emissoras de fluoreto na atmosfera estão^{45,50}.

- Indústrias metalúrgicas – preferencialmente a indústria de alumínio;
- Indústrias de vidro e cerâmicas – esmaltação, fundição, fábrica de tijolos, telhas etc.;
- Centrais elétricas e grandes incineradores (principalmente a carvão);
- Indústrias químicas – tais como fertilizantes, compostos à base de fosfato e fluoretos.

Também os fluorocarbonos (CFCs), principalmente CF_2Cl_2 e CFCl_3 , têm sido liberados em grande quantidade na atmosfera em consequência de seu uso como refrigerantes e propelentes em aerossóis. Esses compostos podem permanecer na atmosfera de 40 a 150 anos.

Segundo a literatura, comparando-se a outras indústrias, a cerâmica é a que menos emite fluoreto. Porém, os compostos de flúor na forma gasosa mesmo em baixas concentrações podem resultar em danos sensíveis ao meio ambiente e ao ser humano. O risco de perigo ao meio ambiente depende não só da concentração de fluoreto nos gases exauridos, mas também do tipo e da composição das vegetações, direção dos ventos e dispersão¹.

Um número muito grande de pesquisas tem sido apresentado indicando o esforço que as indústrias estão realizando para interceptar e adsorverem as emissões de fluoreto, tanto na forma gasosa como particulado, e que as principais fontes de captação são o ar, o solo e a água.

Sob a forma de ácido fluorídrico ou tetrafluoreto de silício, o flúor é facilmente o mais fitotóxico dos poluentes atmosféricos mais comuns, causando danos nas plantas que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e no desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo. Exposições curtas, como de uma semana, podem causar danos a espécies ou cultivares sensíveis a concentrações de $<1\text{mgF}\cdot\text{m}^{-3}$, enquanto que são necessárias concentrações de $100\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de SO_2 ou SO_3 para causar danos nestas mesmas espécies⁴⁵.

Devido a sua alta reatividade, especialmente na forma de ácido fluorídrico (HF), o flúor se comporta, seja no transporte ou na dispersão, de maneira diferente dos outros contaminantes atmosféricos. Assim, não foi observado até agora um transporte para distância de quantidades significativas desse poluente; no entanto, em áreas mais próximas de emissores, são freqüentemente encontrados, nas camadas de ar próximas ao solo, concentrações de riscos para as plantas. Os teores absolutos são porém, tão baixos comparados com o SO₂, SO₃ ou NO_x, portanto até agora não foi possível realizar, como para aqueles, uma medição contínua do flúor⁴⁵.

A deposição de poluentes do ar ocorre na superfície do solo, sobre construções e sobre os organismos que ali vivem. Nesse processo é muito importante a rugosidade da superfície, uma vez que os poluentes são, por exemplo, mais bem removidos do ar por árvores e florestas do que por gramados⁴⁵.

Em 1990, a indústria de alumínio da Noruega iniciou um extensivo programa de pesquisa sobre os efeitos biológicos da emissão de fluoreto proveniente das fundições de alumínio. Desde 1960 a emissão de fluoreto proveniente das fundições tem reduzido de 5,4 a 0,76kg/toneladas de alumínio fundido⁵¹⁻⁵³.

Após a deposição de poluentes sobre a superfície das plantas, podem ocorrer reações químicas de troca com o organismo. Grande parte pode ser lavada pelas chuvas, causando um escoamento contaminado para o solo. No caso de deposições de flúor sobre árvores, isso pode produzir danos também para a vegetação rasteira protegida pelas copas^{45,51}.

O flúor é absorvido da atmosfera pelas plantas, principalmente pelas folhas. Pode ocorrer absorção da solução do solo pelas raízes, mas somente em solos muito ácidos ou arenosos, ou quando grande quantidade de flúor foi adicionada ao solo de modo que sua capacidade de inativá-lo pela formação de compostos insolúveis tenha sido superada. Isso explica por que plantas de áreas sem emissão de flúor, contêm, normalmente, menos de 1,0mg por 100,0g de substância vegetal seca ou 10µg.g⁻¹.

O flúor na forma gasosa penetra no tecido foliar sobretudo através dos estômatos, mas também em menor proporção através da cutícula e lenticelas de ramificações. Após chuvas consecutivas, compostos de flúor podem ser lavados das folhas, o que pode sugerir que alguma quantidade de flúor pode estar presente em uma forma solúvel e móvel. Essa possibilidade de remoção não é universalmente aceita, pois

experimentos para reduzir o teor de flúor de gramíneas com chuva artificial obtiveram apenas pequeno sucesso⁴⁵.

Diversas observações indicam ser importante, para a absorção do flúor, o balanço dos íons cálcio, alumínio e fosfato no meio é também provável que a resistência a danos pelo flúor esteja relacionada com interações de alguns ou todos esses íons na própria planta⁴⁵.

Não foi possível, até hoje, comprovar se o flúor é um elemento essencial para as plantas. Por outro lado, o seu efeito fitotóxico é indiscutivelmente aceito há muito tempo. Antes que alterações visíveis, tais como clorose e necrose de tecidos, possam ser notadas, já devem ter ocorrido perturbações ao nível do metabolismo. Tais reações já foram bem demonstradas e devidamente descritas.

Em relação aos efeitos de emissões sobre a vegetação, é importante considerar a distinção entre os conceitos de prejuízo e dano, ou lesão. O primeiro tem fundamento econômico, relativo a uma diminuição do valor de aproveitamento, de quebra de colheita e, em termos gerais, de perda financeira. Um dano ou uma lesão é qualquer efeito mensurável no nível de resposta da planta. Perdas econômicas ou prejuízos resultam em parte do efeito inibidor do íon flúor sobre a fotossíntese e sobre enzimas que dependem de cálcio ou magnésio.

Outros processos metabólicos relacionados com o crescimento e desenvolvimento das plantas são também atingidos pela penetração de flúor nos tecidos. Em muitos casos, o magnésio e o cálcio estão estreitamente relacionados com esses efeitos⁴⁵.

Têm sido observadas nas proximidades de fontes emissoras de flúor onde não existe controle ou este é insuficiente, perdas na produção e redução no crescimento de diversas plantas. Muitos fatores, porém, podem estar associados com a espécie ou variedade de planta, sua idade ou o estágio de desenvolvimento, sua condição nutricional, a concentração de flúor na atmosfera e o tempo e a exposição ou outros fatores climáticos ou edáficos^{45,52-54}.

Considerando-se as cadeias alimentares em cuja extremidade encontra o homem, o perigo de efeitos tóxicos do flúor pode ser visto como inexistente nos países desenvolvidos, onde os alimentos, tanto de origem vegetal como animal, são

normalmente inofensivos quanto a esse contaminante. Nos países em desenvolvimento, no entanto, ocasionalmente são observados casos de fluorose em seres humanos, devido a altos teores naturais de flúor na água de abastecimento⁵⁴.

O fluoreto atmosférico pode acumular-se em tecidos celulares, ocasionando efeitos prejudiciais nos animais, nas plantas, nos microorganismos e ecossistemas como demonstrado nos trabalhos de Gilbert⁵⁵; Murray⁵⁶; Weinstein⁵⁷; Roques⁵⁸; Davison⁵⁹. Nas proximidades de grandes emissores de flúor, podem ser observadas modificações nítidas na composição e diversidade das espécies, efeitos que podem culminar em completa degradação do ecossistema.

Discussões detalhadas sobre efeitos de misturas de poluentes sobre plantas são encontradas em McCune⁶⁰ assim como em Murray & Wilson⁶¹.

Os efeitos do flúor em animal e em vegetal ocorrem principalmente a nível subcelular e metabólico. Em vertebrados, o fluoreto acumula principalmente em tecidos calcificados e pode causar fluorose dental, deformação de osso, redução e defeito no sistema de reprodução. Mamíferos e pássaros são particularmente propensos a acumular concentrações altas de fluoreto nos ossos. Em nível de comunidade, as emissões de fluoreto estão associadas com a extinção seletiva de espécies de plantas e mudanças na estrutura física da vegetação. Em vertebrados, a liberação de fluoreto tem sido indicada pela exclusão dos indivíduos mais velhos da população, assim como o aumento de espécies exóticas e a redução de certas espécies. Em 1965 foi registrado em Feriancova-Masarova e Kalivodova, Austrália, uma mudança em populações de vertebrados quando se realizava estudo sobre os efeitos da exposição de fluoreto nas plantas, induzindo mudanças na estrutura da vegetação, foi constatada também uma redução em algumas espécies de pássaros que se aninhavam perto de uma fonte de contaminação de fluoreto utilizado no estudo⁴⁵.

A ação tóxica do flúor não se limita a plantas e animais superiores, mas já são conhecidos também efeitos nas relações entre inseto e planta e hospedeiros e patógenos nos ecossistemas agrários. Nos ecossistemas tropicais e subtropicais ocorrem intervenções na circulação dos íons causadas pelas queimadas relativamente freqüentes das fitocenoses⁴⁵.

3.3. Influência dos Fatores Climáticos sobre os Poluentes

Para evitar um acúmulo desastroso de poluentes, dependemos de

movimentos do ar para diluir os gases e partículas e, por fim, facilitar sua remoção por precipitação, lavagem e reações químicas. Três fatores são particularmente importantes: queda de temperatura, ventos e precipitação⁴⁵.

- Queda de temperatura – a condição meteorológica desejável para dispersar poluentes do ar é a instabilidade, porque os gases devem subir, expandir-se, diluir-se, espalhar-se. Para que exista essa condição, a temperatura na atmosfera inferior (troposfera) deve tornar-se continuamente mais fria, à medida que sobe. Contudo, ocasionalmente, ocorrem condições estáveis que suprimem esse movimento vertical. Isso é uma inversão, condição em que uma camada de ar quente existe acima do ar frio. Quando os gases são liberados no ar frio, sobem até atingir a camada quente e então tendem a estacionar.
- Ventos – Dependemos do vento para dispersar poluentes em sentido horizontal. Se uma cidade tiver “ventilação” vantajosa, espaço aberto em volta e brisas freqüentes, a poluição raramente se constitui em crise crítica. O vento também leva os poluentes de uma população para outra.
- Precipitação – os poluentes podem ficar retidos numa precipitação, seja quando a gota de chuva está em formação, ou quando cai. Partículas grandes são particularmente eliminadas com grande eficiência. Outras se depositam no solo pela gravidade. A aglutinação e as reações químicas removem outras.

3.4. Bioindicação

Os efeitos observados em seres humanos, animais e materiais, em casos de danos agudos ou crônicos em grandes áreas se constituem nas razões das medidas de proteção ambiental. As verificações de efeitos, são o ponto central na estratégia de conservação do ar, da água e de solos. Para isso, utilizamos como ferramenta para essa observação os bioindicadores, cujo uso já era utilizado no século passado, mas somente nos últimos 25 anos alcançaram o estágio de desenvolvimento necessário para o uso rotineiro.

Os bioindicadores possuem uma significância para a conservação da pureza

atmosférica, pois possibilitam avaliações qualitativas e quantitativas de poluentes no meio ambiente comprovando sua presença e seus efeitos. Alguns bioindicadores podem estar presentes no ecossistema (monitoramento passivo) como os líquens, ou podem ser introduzidos de forma padronizada (monitoramento ativo).

Os líquens são sensíveis a diversos poluentes e têm sido utilizados de várias maneiras no monitoramento passivo, tanto como indicadores de reação como de acumulação⁴⁵.

Leblanc e De Sloover⁶² desenvolveram o índice de pureza atmosférica – IPA que avalia a reação de líquens sob diversos aspectos. Foi aplicado no Canadá, nas cercanias de uma fundição de alumínio para verificar os efeitos das emissões de flúor no meio ambiente.

Perkins et al.⁶³; Asta e Garrec⁶⁴; Davies⁶⁵ coletaram e analisaram líquen endêmico para a avaliação do teor de flúor.

Perkins e Millar⁶³ utilizaram tanto para a acumulação de flúor como na reação dos líquens como critério de indicação.

O monitoramento nas plantas de contaminação de flúor em regiões de clima temperado utiliza dois procedimentos de bioindicação adequadamente estudados: o uso de gladiolos e de culturas padronizadas de gramíneas. Plantas de gladiolos vêm sendo usadas como indicadores na Europa.

Scholl⁶⁶ desenvolveu a metodologia de bioindicação com cultura padronizada de gramíneas sendo amplamente testada e adotada na Norma da Associação dos Engenheiros Alemães (VID), nº 3792⁶⁷.

Atualmente há evidência crescentê do teor de fluoreto em países em desenvolvimento. Arndt et al.⁴⁵ realizaram estudos no Brasil usando espécies tradicionais como indicadores, assim como o risco para vegetação foi quantificado. O gladiolo foi usado com sucesso em Israel. No Brasil, o gladiolo cresce em diversas regiões do país

A cultura da gramínea vem sendo introduzida no Rio grande do Sul onde esse indicador de acumulação está sendo aplicado de forma modificada em avaliações de impacto ambiental.

O trabalho mais recente sobre os sintomas e as espécies mais sensíveis ao fluoreto é apresentado por Weinstein et al⁶⁸.

Animais herbívoros que vivem em áreas poluídas com fluoreto foram expostos à dieta excessiva contendo fluoreto. O estudo foi realizado com gansos do Canadá em uma espécie estritamente herbívora que se alimenta principalmente de plantas terrestres, sobretudo gramas, e ocasionalmente de plantas aquáticas. O estudo tinha como objetivo avaliar as concentrações de fluoreto nos ossos dos gansos de regiões poluídas e não-poluídas visando utilizar os gansos como um bioindicador para exposição de fluoreto⁵³.

3.5. Mecanismo de Liberação do Flúor

Em função do tipo de argila e do ciclo de queima, a emissão de fluoreto inicia-se a temperaturas acima de 500-800°C, começando a liberação a ser significativa a partir de 800°C, atingindo seu máximo, no início do patamar de queima como apresentado na FIG. 3¹³.

Um elevado teor de vapor de água na atmosfera do forno induz a liberação do fluoreto a temperaturas mais baixas, cerca de 400°C. O fluoreto no material cerâmico decompõe-se quando em presença de vapor de água, resultando em HF gasoso no interior do produto. Esse HF é transportado para o exterior do produto resultando em uma liberação para o fluxo de gás ou mesmo internamente, ocorrendo uma ligação forte com o cálcio presente no corpo cerâmico, obtendo-se o CaF₂, estável a altas temperaturas, ou mesmo uma ligação fraca de simples absorção. O fluoreto absorvido tem uma grande tendência a ser desorvido em altas temperaturas. O HF liberado do corpo cerâmico, agora presente no fluxo de gás, pode ser absorvido superficialmente no corpo cerâmico^{69,70}.

Diversos estágios na produção nas indústrias cerâmicas precisam efetivamente ser controlado para alcançar uma alta produtividade e uma produção sustentável em harmonia com o meio ambiente. O controle da poluição de fluoreto para prevenir problemas ecológicos e danos em propriedades próximas à fonte emissora vem merecendo atenção por órgãos controladores.

3.6. Fatores que Influenciam a Liberação do Flúor

Fatores de emissões são conhecidos como indicadores práticos e rápidos do potencial da poluição. Os fatores de emissões também podem refletir, em parte, os

efeitos decorrentes das tecnologias, das aplicações e do processo industrial utilizado, das condições operacionais e da eficiência de produção.

Poucas informações estão disponíveis no que se refere aos fatores das emissões existentes, desde a planta industrial, os processos utilizados, a matéria-prima etc. Os estudos mais detalhados e intensivos foram desenvolvidos na Itália durante os últimos 20 anos, nas indústrias de azulejos e de revestimentos^{13,69}.

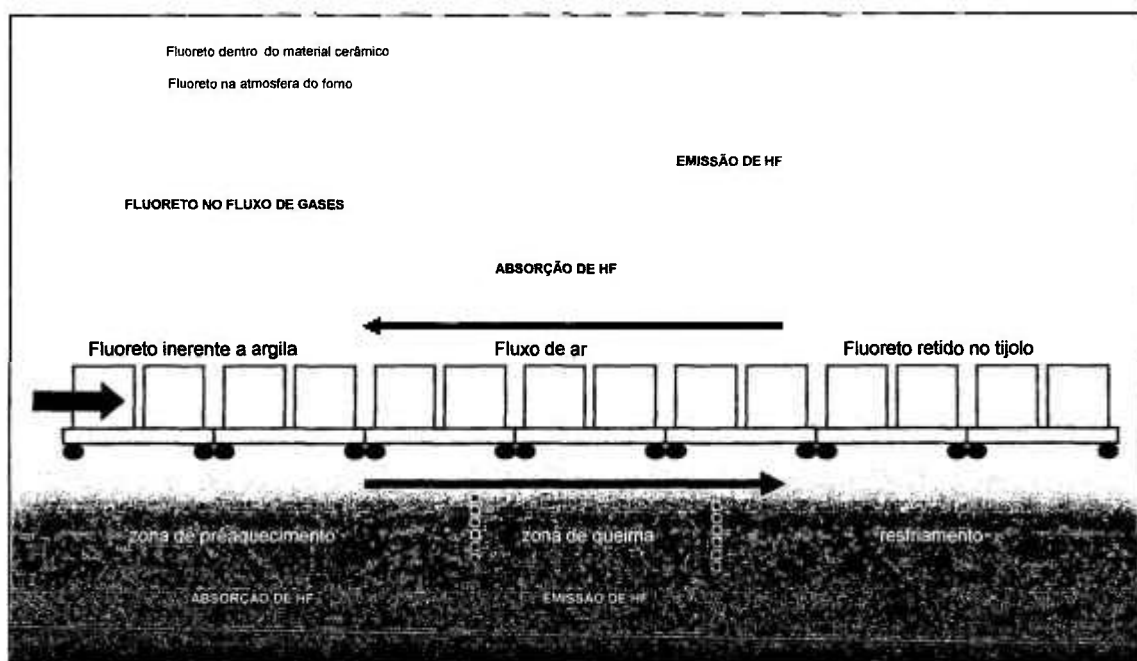


FIGURA 3 – Mecanismo de liberação do flúor durante o processo de queima do material cerâmico

A quantidade efetiva de fluoreto liberado nos gases de combustão, constitui apenas uma fração do seu teor total nas matérias-primas, ela é influenciada por uma série de fatores. A quantidade de flúor presente nas matérias-primas é um fator determinante na liberação de flúor, mas não se pode notar uma correlação direta entre a quantidade inicial desse elemento numa composição cerâmica e a quantidade final liberada, o que sugere a importância de outros fatores no processo de liberação do flúor.

Trabalhos realizados sugerem os seguintes fatores:

- máxima temperatura de queima;
- tempo de permanência no patamar de máxima temperatura;
- taxa de aquecimento;
- aditivos;
- teor de oxigênio;

-
- vazão dos gases;
 - umidade;
 - mineralogia.

3.7. Medidas para Redução das Emissões de Fluoreto

As medidas de otimização do processo são baseadas no ciclo de liberação do flúor em um forno túnel, pela minimização dos fatores que a influenciam e atuando por meio da reformulação das massas e do processo cerâmico. A literatura descreve alguns processos tecnológicos em que se visa à redução das emissões, entre eles podemos citar:

- mudança nos métodos de queima;
- aditivos na matéria-prima;
- limpeza dos gases no duto de exaustão.

Se considerarmos que há uma separação homem-natureza que nos obriga a defender um e sacrificar outro, isso nos conduz a determinadas políticas de desenvolvimento e de meio ambiente. Por outro lado, insistimos em que esta oposição não existe; os seres humanos fazem parte do meio ambiente e estão em plena interação com os elementos do meio natural, na mesma medida em que se relacionam entre si.

Meio ambiente como o conjunto de elementos sociais e naturais não é algo estático, fechado, onde o homem está de fora. Cada sociedade constrói seu meio ambiente ao mesmo tempo 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.

No mundo, a preocupação com os direitos da população cresceu vertiginosamente a partir da década de 1960 bem como legislações ambientais visando à prevenção e ao controle da poluição têm sido introduzidas nos últimos 40 anos. No Brasil, não foi diferente: o estado de São Paulo deu o passo inicial promulgando, em 1976, a Lei nº 997/76 e o seu Regulamento, aprovado pelo Decreto nº 8.468/76 (Cetesb, 1984), voltados exatamente para a prevenção e o controle da poluição das águas, do solo e do ar.

A conquista de um novo paradigma para a questão ambiental é, sem dúvida, um fato instigante. O primeiro grande passo foi dado na Constituição Federal de 1988, com a retomada do Poder. Produto de uma intensa luta política da sociedade brasileira, dos municípios e do Distrito Federal. A organização do sistema federativo passa, daqui por diante, a consagrar o município como entidade estatal dotada de autonomia política, administrativa e financeira.

No âmbito federal, a principal norma a ser adotada é a Constituição Federal de 1988, onde são apresentadas todas as diretrizes relativas ao Meio Ambiente⁷¹

Contudo, em função dos interesses diversos da sociedade, tornou-se necessária,

a criação normas complementares visando restringir e disciplinar a utilização dos recursos naturais.

Na esfera federal, entre as principais Normas que tratam da questão do meio ambiente destaca-se a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, com base nos incisos VI e VII do artigo 23 e 235 da Constituição Federal e o Sisnama. Nesta Norma são estabelecidos os critérios básicos relativos à questão ambiental e são criados órgãos de assessoria, com o objetivo de implantar a Política Nacional do Meio Ambiente.

No que se refere ao estabelecimento de normas e padrões de qualidade compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida, foi criado o Conselho Nacional de Meio Ambiente – Conama

Com o intuito de estabelecer critérios gerais e requisitos básicos relativos a gestão ambiental para proteção da saúde e do bem-estar da população, no que se refere à melhoria da qualidade do ar, o Conama, dentro de suas atribuições legais, aprovou três resoluções no que diz respeito à legislação sobre a qualidade do ar.

Com a Resolução nº 05/89, de 15 de junho de 1989, foi instituído o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, assim como definidos os limites máximos de emissões poluidoras da atmosfera, fontes novas de poluição e padrões de qualidade do ar⁷².

Considerando a necessidade de ampliar o número de poluentes atmosféricos, assim como estabelecer novos padrões de qualidade do ar, o Conama edita em 28 de junho de 1990 a Resolução nº 03/90 fazendo parte os artigos 1º, 3º e 6º, onde se define poluente atmosférico, estabelecem-se padrões de qualidade (ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio) e níveis de qualidade do ar, respectivamente⁷².

Em 06 de dezembro de 1990, o Conama com a finalidade de estabelecer, em nível nacional, limites máximos de emissões de poluentes do ar (padrão de emissão) para processos de combustão externa em novas fontes fixas de poluição aprovou a Resolução nº 8/90⁷².

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 de vidros brasileira não existe uma legislação específica em matéria de contaminação atmosférica² 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 5mg/Nm³ de fluoreto, tendo como base 18% de oxigênio.

Na TAB.2 são apresentados os valores limites de emissão para o poluente flúor, em diversos países europeus⁹.

TABELA 2 – Valores limites de emissão de flúor em diversos países da União Européia

PAÍS	VALOR LIMITE (mg/Nm³)
Alemanha	5
Bélgica	5
Espanha	80
França	5
Grécia	80
Holanda	5
Itália	5
Reino Unido	10
Portugal	50



Na maioria dos países industrializados a reação gás-sólido tem um papel importante dentro da área tecnológica, abrangendo desde a extração de metais de minérios (redução de óxido de ferro, calcinação de minérios à base de sulfetos etc.), até a combustão de combustíveis sólidos, gaseificação de carvão e incineração de rejeitos sólidos.

Uma característica comum em qualquer sistema de reação gás-sólido é que o processo global pode envolver várias etapas intermediárias. Tipicamente, essas etapas consistem em:

- i. Difusão gasosa (transferência de massa) dos reagentes e produtos do volume do gás envolvido para a superfície interna da partícula sólida reagida;
- ii. Difusão dos gases reagentes ou produtos gasosos através dos poros de um produto de reação sólido ou através de poros de um sólido parcialmente reagido;
- iii. Adsorção dos reagentes gasosos em superfícies sólidas e desorção dos produtos de reação das superfícies sólidas;
- iv. A reação química entre o gás adsorvido e o sólido.

As reações gás-sólido envolvem quatro fenômenos básicos:

- transferência externa de massa;
- difusão nos poros;
- adsorção/desorção;
- reação química.

assim como vários outros que podem afetar o progresso da reação e o desempenho do equipamento industrial no qual as reações gás-sólido são levadas a cabo. Entre eles incluem-se transferência de calor (dentro do sólido reagindo e entre o sólido e o gás circunvizinho), mudanças na estrutura sólida (sinterização)⁷³.

Até os anos 1960, os trabalhos citados na literatura consideravam o reagente

sólido uma unidade densa e contínua, destituída de estrutura. Esse período foi marcado por muita contenção sobre o qual todas as etapas intermediárias mencionadas acima eram consideradas a “taxa controladora” para a reação gás-sólido. Nos últimos anos reconheceu-se que essas reações envolvem sólidos porosos e que no mínimo são tão importante quanto às reações que envolvem sólidos densos⁷³.

Atualmente, aceita-se que parâmetros como porosidade, área de superfície específica e distribuição do tamanho do poro do sólido vão determinar a taxa de reação. Alguns modelos matemáticos foram apresentados para ajustar dados experimentais em muitos casos.

Uma consideração adicional consiste no fato, que freqüentemente não é realístico, de se estabelecer que uma única etapa pode ser a taxa controladora da reação, pois pode haver numerosos fatores que têm efeitos quase iguais na taxa global. Além disso, a importância relativa desses fatores pode mudar o curso da reação, por exemplo, se a temperatura, a classificação do tamanho da partícula etc. for alterada⁷³.

5.1. Sistemas de Reação Gás-Sólido Envolvendo Partículas Simples

A menor unidade representativa de um sistema de reação gás-sólido é a interação de uma única partícula com um fluxo de gás. O estudo de sistemas de única-partícula é bastante conveniente e a princípio, os resultados obtidos podem ser generalizados a sistemas de multipartículas, mais complexas. Considerando-se, portanto, uma reação gás-sólido do tipo



Onde: b , c e d são coeficientes estequiométricos e A e B os reagentes gasoso e sólido, respectivamente.

Uma representação esquemática de uma partícula reagindo com um gás é apresentada na FIG.4, indicando que o processo de reação global pode envolver as seguintes etapas individuais, tais como:

- reação-difusão;
- transferência de calor;
- mudanças estruturais

5.1.1. Reação – Difusão

- (1) Gás transfere massa do reagente gasoso proveniente do volume do
 - ⓐ) fluxo de gás para a superfície externa da partícula sólida;
 - ⓑ) i) Difusão do reagente gasoso através dos poros da matriz sólida, que pode-se constituir de uma mistura de reagentes e produtos;
 - ii) Adsorção do reagente gasoso na superfície da matriz sólida;
 - iii) Reação química para a superfície da matriz sólida;
 - iv) Desorção do produto gasoso da superfície da matriz sólida;
 - v) Difusão do produto da reação gasosa pelos poros da matriz sólida.
- (2) Gás transfere massa do produto gasoso proveniente da superfície externa do sólido para o volume do fluxo de gás.

5.1.2. Transferência de calor

Para reações endotérmicas ou exotérmicas, as etapas de difusão e de reação poderão ser acompanhadas por:

- i) Transferência de calor convectiva (e possivelmente radiativa) entre o fluxo de gás e a superfície da partícula sólida; e
- ii) Transferência de calor por condução dentro do sólido reagente-produto.

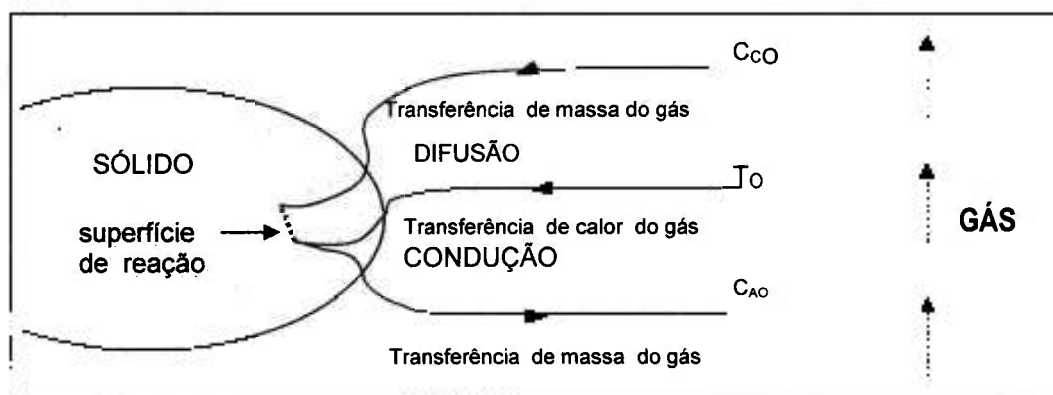


FIGURA 4 – Representação esquemática de uma reação endotérmica de uma partícula em um gás

5.1.3. Mudanças estruturais

A reação e o processo de transferência de calor poderão conduzir a mudanças estruturais, tais como:

- i) sinterização; ou

- ii) mudanças na estrutura do poro, que em troca poderia ter um efeito marcado na taxa de reação global.

Na representação de reações gás-sólido, todos esses efeitos deveriam ter sido levados em consideração. Porém, na maioria dos trabalhos que foram desenvolvidos até o presente, suposições foram simplificadas e introduzidas no desenvolvimento dos modelos matemáticos nos quais muitas dessas etapas intermediárias ou eram negligenciadas ou agrupadas. Em alguns exemplos essas simplificações eram justificadas, talvez *a posteriori*. Em outros casos, informação insuficiente foi a razão principal para o uso de modelos relativamente simples⁷³⁻⁷⁵.

5.2. Transferência de Massa entre uma Partícula Simples e um Fluxo de Gás

Como discutido anteriormente, a taxa pela qual os reagentes gasosos são transferidos de um certo volume de gás para a superfície do sólido ou a taxa pela qual os produtos gasosos são removidos da superfície do sólido reagente têm um papel determinante na taxa global da reação. Essa etapa de transferência de massa tem sido extensivamente estudada, inicialmente por meio de testes utilizando um simples processo de transferência física, tal como a vaporização ou secagem. Assim, o componente transferência de massa da sucessão da reação global seja talvez mais bem entendido. Enquanto é possível calcular a taxa de transferência de massa entre um fluxo de gás em movimento e uma superfície sólida pela solução simultânea do fluxo fluido apropriado e equações de difusão, adotaremos aqui uma aproximação mais empírica pelo uso de coeficientes de transferência de massa, embora alguns comentários serão feitos sobre o modo pelo qual essas duas aproximações podem ser consideradas complementares⁷³⁻⁷⁵.

5.2.1. Coeficientes de transferência de massa

Considerando o sistema apresentado na FIG.5, que consiste de uma ampliação de uma seção da FIG. 4, onde o material está sendo transferido de uma superfície sólida em um fluxo de gás em movimento, apresentando portanto, um esboço da difusão de espécies gasosas transferidas.

A taxa em que cada massa que está sendo transferida do sólido em fluido por unidade de superfície sólida é dada por:

$$N_A = h_D (C_{AS} - C_{AO}) \quad (02)$$

Onde: N_A = fluxo das espécies transferidas; C_{AS} = concentração na superfície do sólido;
 C_{AO} = concentração do volume do fluxo do gás; h_D = coeficiente de transferência de massa.

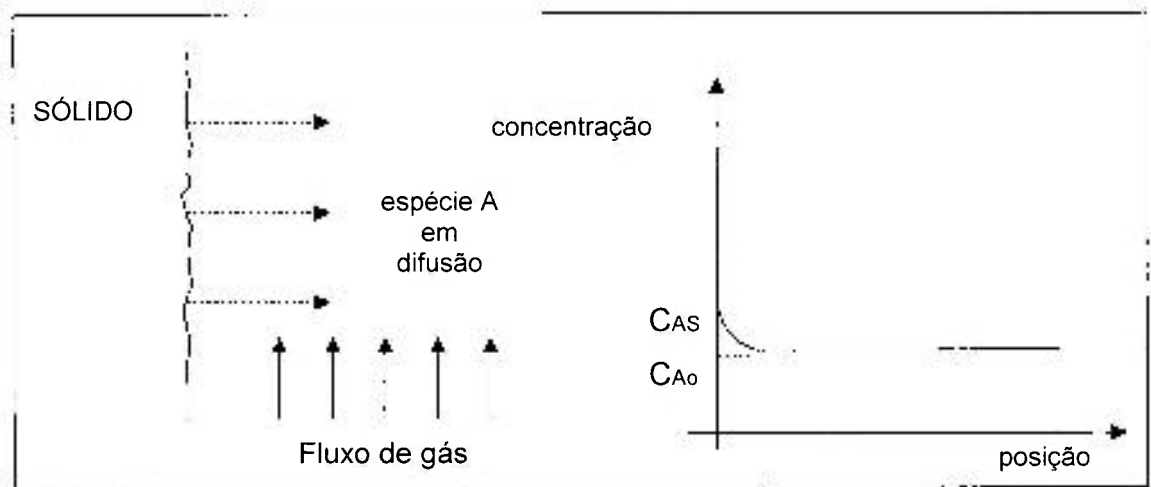


FIGURA 5 – Difusão de uma superfície sólida em um gás em movimento.

As concentrações podem ser expressas em moles por unidade de volume ou massa por unidade de volume, sendo então o fluxo das espécies transferidas, N_A , é determinado nas unidades correspondentes (moles/área/tempo, ou massa/área/tempo); assim h_D tem as dimensões de comprimento / tempo.

5.2.2. Difusividade experimental

A difusividade molecular pode ser determinada experimentalmente por diversos caminhos. As taxas pelas quais os sistemas que possuem gradientes de concentração próximos ao estado de equilíbrio podem ser medidos, ou os fluxos e as concentrações de espécies do sistema onde um estado estável é mantido por alguns meios podem ser determinados.

5.2.3. Viscosidade dos gases

Técnicas convenientes para diagnosticar a viscosidade dos gases são extremamente meticulosas e muito semelhantes aos métodos para estimar os coeficientes de difusão. Para pressão abaixo de 10atm a viscosidade de um gás independe da pressão, e aumenta com o aumento da temperatura, embora a dependência da temperatura com a viscosidade seja muito menos evidente do que a do coeficiente de difusão. Na TAB. 3 apresentamos valores típicos obtidos experimentalmente por Svehla⁷⁶.

TABELA 3 _ Valores típicos das viscosidades dos gases

Gás	Temperatura (°C)	Viscosidade (g / cm seg)
Hidrogênio	zero	$8,4 \times 10^{-5}$
	229	$12,6 \times 10^{-5}$
	490	$16,7 \times 10^{-5}$
	825	$21,4 \times 10^{-5}$
Ar	zero	$1,71 \times 10^{-5}$
	409	$3,41 \times 10^{-5}$
	810	$4,42 \times 10^{-5}$
	1134	$5,21 \times 10^{-5}$

5.2.4. Relação entre transferência de massa e a conversão de sólidos

Para uma determinada composição e geometria de um gás, se conhecermos a concentração da superfície do reagente e do produto do gás podemos calcular o fluxo gás reagente à superfície sólida. Portanto, se consideramos que todo o gás reagente fornecido para a superfície sólida é usado até que reaja com o sólido, então para a reação podemos escrever



$$\left[\begin{array}{c} \text{fluxo molar} \\ \text{de "A"} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{área da superfície} \\ \text{externa do sólido} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{coeficiente} \\ \text{estequiométrico} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa molar da} \\ \text{reação "B"} \end{array} \right] \quad (04)$$

Então:

$$N_A = (V_p / bA_p) (1 - \varepsilon) \rho \, dX / dt = h_D (C_{AS} - C_{AO}) \quad (05)$$

Onde: V_p e A_p indica o volume e área de superfície do sólido, respectivamente;

ρ_s = q densidade molar do poro livre do sólido;

ε = a porosidade do sólido;

X = a fração do sólido reagido.

De modo geral, a concentração superficial do reagente, C_{AS} , dependerá também de outros fatores do que da transferência de massa, tais como difusão dos poros e cinética química. Porém, quando a taxa global de transferência de massa for

controlada, então o equilíbrio existirá para a superfície sólida e para reações irreversíveis.

$$C_{AS} = 0 \quad (06)$$

e para reações reversíveis

$$C_{AS} = C_{AS} \Big|_E = C_{CS} / K_E \quad (07)$$

Onde: a concentração de equilíbrio de A corresponde à composição do gás, cujo reagente e os produtos sólidos podem coexistir em equilíbrio.

Para reações de transferência de massa controlada, no caso a equação (5), uma equação semelhante para os produtos gasosos C, e as equações (6) e (7), depois de cálculos matemáticos temos representados como:

$$X = \frac{bh_D(C_{A0} - (C_{CO}K_E))}{(1 - \varepsilon)\rho_s} \left(A_p / v_p \right) \frac{K_E}{1 + K_E} t \quad (08)$$

Para uma reação irreversível, do curso $K_E \rightarrow \infty$. A equação (8) mostra que a reação de transferência de massa controlada é uma função linear do tempo, uma função linear da força condutora (C_{A0} no instante) e também linearmente dependente da quantidade (A_p/V_p).

A equação (8) provê de meios convenientes para testar se um determinado sistema de reação de transferência de massa controlada é real. Muitos sistemas de reação gás-sólido são de transferência de massa controlada a temperaturas altas e para tamanhos de sólidos moderados⁷³⁻⁷⁵. Alguns exemplos típicos são apresentados a seguir:



5.3. Difusão dos Reagentes e Produtos Gasosos através dos Poros da Matriz Sólida

A difusão através dos poros da matriz sólida ou a difusão em um simples poro tem um importante papel no estudo das reações gás-sólido. Quando um reagente

sólido é poroso, a difusão pelo espaço poroso é necessária para que o gás reagente tenha acesso à superfície do sólido; de uma maneira similar, a remoção dos produtos sólidos envolverá também esse mesmo processo. Porém, a difusão do poro pode também ser um importante componente na reação de sólidos nanoporosos, principalmente quando a camada do produto sólido formado é porosa por si própria, então o suprimento do reagente gasoso e a remoção dos produtos sólidos têm que ser realizado por difusão através dessa camada do produto poroso. A difusão em um sólido poroso é inerentemente muito mais complexa do que a difusão em líquidos ou gases. Alguns dos fatores complicadores são imediatamente aparentes, tais como:

- O volume ocupado pelos sólidos (áreas sombreadas) não está disponível para transferência da difusividade;

O caminho de difusão atual não seguirá uma linha direta (como em difusão unidimensional), será bastante tortuoso, e a extensão dessa

- tortuosidade necessariamente dependerá da estrutura dos sólidos.

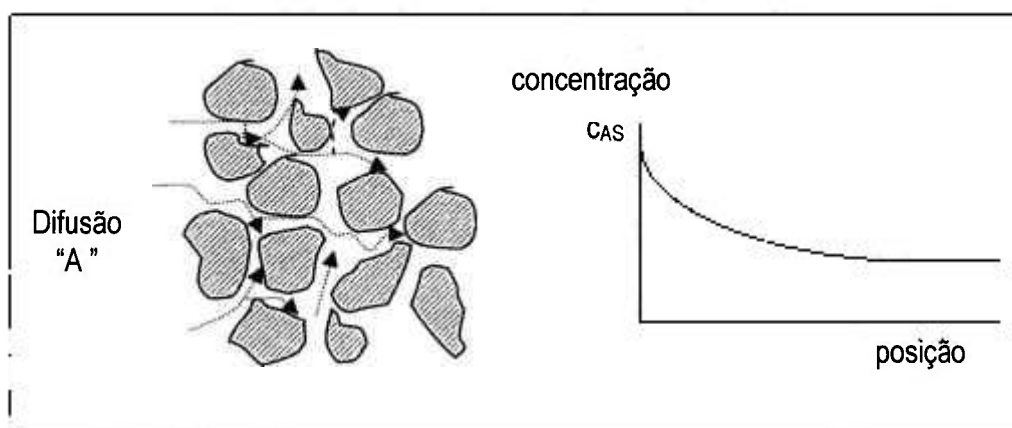


FIGURA 6 – Difusão da espécie "A" em um sólido poroso

Outros fatores podem também ser introduzidos:

- O fato de os poros serem pequenos (tal que os caminhos livres das moléculas ficam comparáveis à dimensão do poro) é porque as leis de difusão molecular já não se aplicaram, mas a difusão Knudsen permanecerá importante. No sentido físico, isso significa que no regime Knudsen colisões entre moléculas de gás e as paredes se

tornarão mais freqüentes do que colisões entre moléculas de gás;

- Dadas algumas circunstâncias, os gradientes de pressão total significantes podem ser estabilizados dentro do sólido. Abaixo dessas condições, a transferência devido a um gradiente de pressão tem que ser também considerada.

5.4 Adsorção e Reação Química

5.4.1. Adsorventes

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral as forças atrativas presentes entre o material adsorvedor e o adsorbato são fracas e menos específicas que as forças resultantes de uma ligação química. Por tal motivo a adsorção é normalmente análoga à transformação física como a condensação de um gás ou a cristalização de um líquido.

Os adsorventes são convenientemente divididos em três classes:

- carbonos;
- materiais inorgânicos; e
- polímeros sintéticos.

Os carbonos têm superfície nanopolares que são utilizadas para adsorver moléculas nanopolares, especialmente hidrocarbonos. Eles são obtidos de fontes orgânicas e inorgânicas, incluindo carvão, coque de petróleo, madeira etc. Carbono para ser utilizado na adsorção de um gás pode ser obtido de fontes vegetais como casca de coco, cova de restos de frutas. Carbonos ativos, os quais são controlados durante a sua obtenção visando ao tamanho dos poros, podem ser utilizados para recuperar solvente, filtrar gases e purificar água. De modo geral, os carbonos consistem de uma ampla e importante classe de adsorventes.

Os materiais inorgânicos são amplamente utilizados. Alumina ativa, que tem uma superfície polar, é usada como um desumificador. A Alumina é também muito utilizada em laboratórios de cromatografia. Sílica – gel, consistindo de dióxido de sílica amorfa, é também utilizada como desumificador. Argilas podem ser utilizadas como um excelente adsorvedor para algumas aplicações baseadas em petróleo, elas são

utilizadas uma vez e descartadas posteriormente^{74,75}. A mais importante classe de adsorventes inorgânicos são provavelmente as zeólitas, uma subclasse de peneiras moleculares. Consistem de aluminossilicatos cristalinos com tamanho de poros específicos localizados em pequenos cristais. As zeólitas atuam como trocadores naturais de íons, sendo utilizadas em tratamento de água dura, substituindo os íons de Ca^{2+} por íons Na^{2+} .

Os adsorventes baseados em polímeros sintéticos também são amplamente utilizados. Podem ser obtidos com cargas positivas ou cargas negativas. Em ambos os casos, os polímeros adsorventes tendem a capturar íons polivalentes em preferência aos monovalentes. Eles são surpreendentemente utilizados na adsorção de materiais hidrofóbicos, incluindo drogas e pigmentos^{74,75}.

5.4.2. Adsorção de gases sobre uma superfície sólida

Quando um gás (ou um fluido em geral) é colocado em contato com um sólido algumas das moléculas do gás serão adsorvidas na superfície do sólido, porque os átomos da superfície não têm átomos suficientes sobre a superfície plana para formar ligações químicas. Considerando que um átomo da superfície é capaz de formar um número semelhante de ligação para aqueles presentes no corpo do sólido, podem-se atrair moléculas fluidas para satisfazer a capacidade de ligação. Existem dois tipos de adsorção:

- I. adsorção física;
- II. adsorção química.

Na adsorção física, a espécie adsorvida é atraída para a superfície pelas forças de Van der Waals ou forças de dispersão, que são mais fracas do que as forças envolvidas em uma ligação química. O calor envolvido nesse processo é pequeno, geralmente na ordem de 1-10kcal/g-mol, que corresponde aproximadamente ao calor de condensação de vapor. Ao contrário, a adsorção química dá lugar a uma forte interação, nesse caso as forças envolvidas são da mesma ordem de magnitude daquelas para a formação de ligações químicas, e o calor de adsorção química está na faixa de 10-150kcal/g-mol. Assim, as forças de valência diminuem rapidamente com a distância, não mais do que uma monocamada de espécies adsorvidas pode ser formada por adsorção química. Adsorção física, portanto, pode formar muitas camadas adsorvidas, devido à longa faixa natural das forças envolvidas. Como o número de camadas aumenta, o processo aproxima-se ao de condensação, às vezes resultando em condensação capilar. Adsorção química é a principal responsável por reações gás-sólido e catálises

em superfícies sólidas, enquanto a adsorção física normalmente não desempenha um papel importante em reações químicas por causa da fraca interação envolvida. Porém, a adsorção física pode nos dar uma valiosa ferramenta para determinar as propriedades físicas de sólidos porosos, sendo as mais importantes a medida da área de superfície e a distribuição do tamanho do poro⁷⁵.

Devido à semelhança entre a liquefação de um gás ou a condensação de um vapor, a adsorção física pode ocorrer numa extensão semelhante sobre superfícies diferentes dentro de uma condição semelhante. Adsorção química, porém, é específica para um gás e um sólido particular, da mesma maneira que uma reação química o é. O gás adsorvido (adsorbato) e a superfície do sólido (adsorvente) devem conhecer os requerimentos exatos em termos de forças químicas e orientação para que a adsorção química seja efetivada.

Outra diferença significativa entre os dois tipos de adsorção encontra-se na taxa pela qual o processo ocorre (adsorção ou desorção). A adsorção física, como condensação, requer ou não energia de ativação muito pequena e em conseqüência ocorrendo muito rapidamente. Ao contrário, a adsorção química pode requerer uma energia de ativação alta que em geral apresenta uma taxa lenta. Porém, adsorção química com uma energia de ativação muito pequena é conhecida, mas a adsorção física em sólidos porosos pode acontecer lentamente se a difusão limitar a taxa de adsorção.

De modo geral, cada tipo de adsorção é importante nas diferentes faixas de temperatura. Adsorção física só ocorre em uma extensão significativa, a temperaturas abaixo do ponto de ebulição do adsorbato, e a quantidade em equilíbrio do adsorvido fica desprezível sobre a temperatura crítica. Ao contrário, a adsorção química geralmente acontece a uma taxa significativa, em uma faixa de temperatura mais alta, embora a quantidade quimicamente adsorvida para o equilíbrio diminua com temperatura⁷⁵.

5.4.3 Isotermas de adsorção, taxas de adsorção química e desorção

Langmuir desenvolveu o primeiro trabalho de adsorção estabelecendo que:

- i) Adsorção aparece somente sobre certos "locais" dentro da superfície sólida, cada local pode acomodar só uma espécie de adsorvido;
- ii) A cobertura é uma monocamada;
- iii) As moléculas do adsorvido são localizadas, onde estes são

- presos para locais definidos;
- iv) A superfície é energeticamente uniforme;
 - v) Não há nenhuma interação entre as espécies adsorvidas, isto é, a adsorção em um local vazio não é afetada pelo processo de outras espécies de adsorvidos em locais vizinhos.

A taxa à qual as espécies gasosas são adsorvidas é proporcional ao número de moléculas que colidem com a superfície sólida, que é uma troca proporcional à pressão parcial a uma temperatura fixa. A taxa de adsorção também deve ser proporcional ao número de locais vazios. Se a fração de locais cobertos é θ , então R_a , a taxa de adsorção por área de superfície de unidade pode ser escrita como:

$$R_a = k_a p_A (1 - \theta) \quad (12)$$

Onde R_a , a taxa de adsorção das espécies adsorvidas, é proporcional à quantidade do adsorbato sobre a superfície. Então:

$$R_d = k_d \theta \quad (13)$$

Onde nas equações (12) e (13), K_a e K_d são constante de proporcionalidade para adsorção e desorção, respectivamente. No equilíbrio, as taxas de adsorção e desorção são iguais, e a extensão da cobertura no equilíbrio, θ_e , pode ser obtido pelas equações R_a e R_d . Então temos:

$$\theta_e = K p_A / (1 + K p_A) \quad K = K_a / K_d \quad (14)$$

A equação (14) é conhecida como *Isoterma de adsorção de Langmuir*.

Embora a teoria de Langmuir descreva uma situação altamente idealizada, muitos sistemas reais não a seguem, apesar do grande valor da interpretação cinética das reações heterogêneas em superfícies sólidas em desenvolvimento. Os conceitos da teoria de Langmuir foram estendidos para adsorção física em multicamadas, mediante os estudos realizados por Brunauer et al. As isotermas de BET têm a seguinte forma

$$P_A / v (p_0 - p_A) = 1 / v_m a = (a - 1) p_A / a v_m p_0 \quad (15)$$

Onde : v = é o volume do gás adsorvido sobre unidade de massa do sólido poroso;
 v_m = o volume do gás adsorvido em uma monocamada;
 p_A = pressão parcial da espécie adsorvidas no grão;
 p_o = pressão de vapor do adsorbato e
 a = uma constante, característica do sistema

A isoterma de BET é freqüentemente usada para a determinação experimental da área de superfície específica (área de superfície por unidade de massa) de um sólido poroso. Isso é determinado levando a cabo uma série de medidas de adsorção a várias pressões parciais e então registrado graficamente $p_A / (p_o - p_A)v$ versus p_A/p_o . De acordo com a equação (15) uma linha reta deverá ser obtida, podendo ser calculada da inclinação S e intercepa porque

$$v_m = (1 - S)^{-1} \quad (16)$$

Se a área ocupada por uma molécula da espécie adsorvida A_m é conhecida, a área de superfície por unidade de massa S_g pode ser calculada de:

$$S_g = (v_m N / v_g) A_g \quad (17)$$

Onde: N = é o número de Avogadro ;

v_g = o volume ocupado por um mol de gás em condições normais.

5.4.4. Cinética de reações gás-sólido

De modo geral a descrição da cinética de reações gás-sólido é muito complexa e dificulta os problemas, especialmente quanto a sistemas que envolvem produtos sólidos, em que não somente os processos sobre a interface gás-sólido, mas também o avanço da interface da reação entre o reagente e o produto sólido também devem ser considerados.

A teoria da cinética de reações catalíticas heterogêneas tem sido tratada extensivamente. O princípio básico tem por base a derivação da expressão da taxa para reação gás-sólido usando um sistema simples. Considerando-se a reação dada pela equação (1).

A reação envolverá a adsorção do reagente gás A sobre a superfície do

sólido B para formar uma superfície complexa X^* , a qual pode se transformar em uma outra superfície complexa Y^* , o qual então desorve para dar o produto gasoso C e o produto sólido D. Esses passos, os quais são em geral reversíveis, podem ser escritos como:



Onde S consiste na superfície sólida que está disponível para A e C. Quando a reação envolve uma completa gaseificação do sólido, essa suposição não tem dificuldade. Quando um produto sólido é formado, isso impede que tanto o reagente quanto o produto gasoso compitam pelo mesmo espaço vazio. As taxas de adsorção de A e desorção de C podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\gamma_1 = k_1 p_A \theta_S - k_{-1} \theta_{X^*} \quad (21)$$

taxa real de adsorção de A taxa de adsorção de A taxa de adsorção de A

$$\gamma_3 = k_{-3} \theta_{Y^*} - k_3 p_C \theta_S \quad (22)$$

taxa real de desorção de C taxa de desorção de C taxa de desorção de C

Onde: θ é a fração da superfície ocupada por várias espécies.

5.5. Transferência de Calor

Um grande número de reações gás-sólido ou são exotérmicas ou endotérmicas, em que o progresso da reação é marcadamente afetado pela mudança de temperatura que acompanha a reação. Além disso, muitas reações terão lugar em taxas mensuráveis somente em temperaturas elevadas⁷⁴.

5.5.1. Transferência de calor convectivo entre uma simples partícula sólida e um gás em movimento

Considerando-se a temperatura de uma superfície da partícula sólida, T_s , que está em contato com um fluxo de gás em movimento que tem uma temperatura T_o como apresentado na FIG. 7. O fluxo de calor de uma superfície sólida pode ser registrado como T_o e T_s da seguinte forma:

$$Q_y = h (T_s - T_o) \quad (23)$$

Onde: q_y = é o fluxo de calor (taxa de fluxo de calor por unidade de área da superfície externa da partícula);

h = coeficiente de transferência de calor

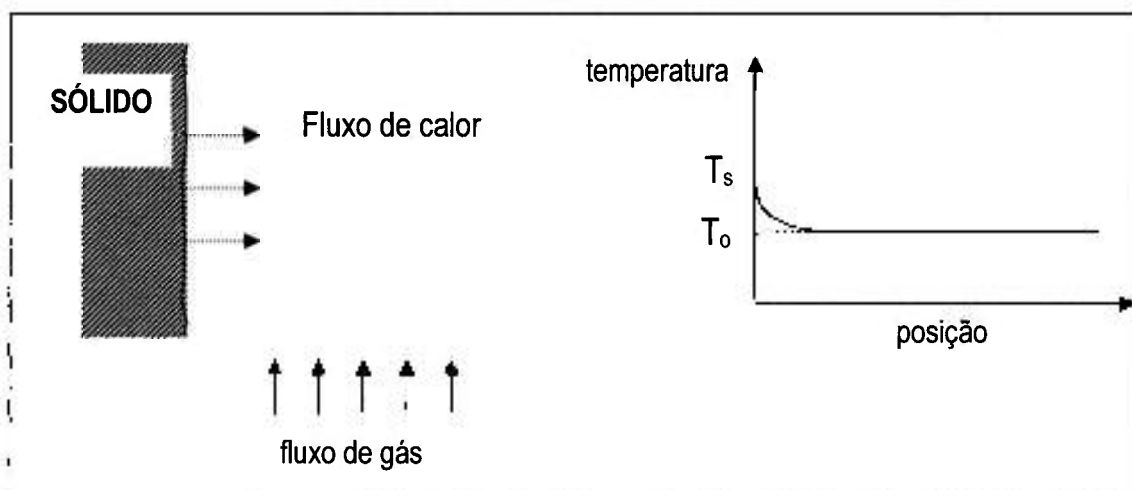


FIGURA 7 – Transferência de calor de um sólido em um gás em movimento

5.5.2. Radiação térmica

Em altas temperaturas a radiação térmica pode também se tornar um importante mecanismo para transferência de calor entre uma partícula sólida e regiões circunvizinhas.

A taxa pela qual um corpo sólido emite radiação é dada pela Lei de Boltzmann:

$$q_E = \epsilon \sigma (T_s^4 - T_o^4) \quad (24)$$

Onde: q_R = fluxo da radiação emitida pela superfície;

- ε = emissividade da superfície;
- σ = constante de Boltzmann, $1,37 \times 10^{-12} \text{ cal/cm}^2 \text{ sec } ^\circ\text{K}^4$;
- T = a temperatura na superfície em unidades absoluta.

5.5.3. Transferência de calor condutiva em sólidos porosos

A condução de calor é descrita pela Lei de Fourier, em que se indica que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura

$$q_y = -k \partial T/\partial y \quad \text{ou} \quad q = -k \nabla T \quad (25)$$

A condutividade térmica de gases pode ser estimada pelo mesmo processo empregado para estimar a difusividade e a viscosidade de gases.

Ao contrário, a condutividade térmica de sólidos porosos é bem menos compreendida. Normalmente para se obter uma representação de sólidos porosos consideramos que estes sejam homogêneos do ponto de vista macroscópico, e então relacionarmos o fluxo de calor ao gradiente térmico por meio de uma condutividade efetiva. O ideal seria medir os valores da condutividade térmica efetiva experimentalmente. Porém, há métodos para se calcular a condutividade de sólidos porosos. Calculando a condutividade térmica, podemos considerar dois tipos extremos de comportamento, com sistemas que ocupam uma posição intermediária⁷⁴.

5.5.4. Condução e Convecção combinados

A reação de partículas sólidas é inerentemente um processo instável, de forma que o gás previamente discutido para convecção sólida e os fenômenos de condução dentro da partícula têm que ser aplicados em função do tempo.

De modo geral, a condução instável dentro de uma partícula sólida onde o calor é gerado ou absorvido por uma reação química é determinada pela segunda lei de Fourier:

$$\partial T / \partial t = \nabla k_e \nabla T + [Q / (1 - \varepsilon) \rho_s C_p] \quad (26)$$

Onde: Q = taxa de geração de calor (devido à reação química) por unidade de volume do sólido;

K = difusividade térmica efetiva.

A transferência de calor convectivo para ou de partículas é descrita pela condição limite da equação (27) que será feita da seguinte forma:

$$Q = -k_e \nabla T = h(T_s - T_o) \quad \text{para superfície sólida} \quad (27)$$

Onde: q = fluxo de calor fora do sólido.

A importância relativa da transferência de calor por convecção para a partícula e transferência de calor condutiva dentro da partícula pode ser obtida com a ajuda do número de Biot, definido como:

$$N_{\text{BiH}} = h L/k_e \quad (28)$$

Se for apresentado que quando $N_{\text{BiH}} < 0,2$ a principal resistência para transportar o calor do interior do sólido (pelota) para região circunvizinha é a transferência de calor entre a superfície do sólido e o gás circunvizinho feito por convecção (ou irradiação), abaixo dessas condições podemos negligenciar gradientes térmicos dentro da partícula sólida. A taxa de mudança da temperatura da partícula é determinada por:

$$V_p \rho_s (1 - \varepsilon) C_p dT_s/dt = V_p Q + hA_p(T_o - T_s) \quad (29)$$

Onde: T_s = temperatura (uniforme) da partícula.

5.5.5. Transferência simultânea de massa e calor

Em algumas reações gás-sólido, as temperaturas do gás reagente e da superfície sólida podem diferir. Os processos de transferência de calor e de massa podem acontecer simultaneamente.

Quando diferenças substanciais de temperatura existem, deve-se ter cuidado para selecionar os meios pelas quais os valores de propriedade, como difusividade e densidade de gás são avaliados. Para a maioria dos sistemas gasosos podemos utilizar o método aritmético da temperatura de gás e da superfície sólida para avaliação da propriedade dos valores do gás.

Outro ponto a ser ressaltado é o fato de que quando a diferença de temperatura entre a superfície sólida e o gás for muito grande, a convecção térmica natural pode ter um papel muito importante, definindo as condições do fluxo ao redor da partícula, de forma que essa convecção térmica natural deve ser considerada nos cálculos dos coeficientes de transferência de calor e de massa⁷⁴.

5.6. Mudanças Estruturais em Reações Gás-Sólido

No item 4.3, abordamos a difusão de reagentes gasosos e produtos através de uma matriz porosa que consiste do reagente sólido, produto sólido, ou ambos. A difusão dos poros foi assumida como uma etapa estável ocorrendo sem mudanças de estrutura. Essa afirmação é normalmente aceita para catálises heterogêneas. Porém, na maioria dos sistemas de reações gás-sólido, a difusão dos poros necessariamente acompanha uma reação química de forma que a matriz sólida pela qual a difusão está acontecendo pode sofrer mudanças durante o processo.

Em termos gerais, podemos pressupor dois tipos de mudanças, uma que conduz a poros maiores, ou uma estrutura mais aberta, e outra causando densificação, poros menores, e conseqüentemente um baixo coeficiente de difusão efetivo.

As mudanças de estrutura que devem acompanhar reações gás-sólido podem ser bastante complexas, mas podem ser classificadas arbitrariamente nas seguintes categorias :

- modificação estrutural que é um resultado direto da mudança química no sólido ;
- sinterização;
- expansão;
- amolecimento;
- craqueamento^{74,75}.



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;
- Processamento de um adsorvedor inorgânico;
- Ensaio de adsorção do gás HF;
- Considerações cinéticas;
- Caracterização do adsorvedor após sua utilização;
- Estabelecimento de um modelo matemático.

6.1. Técnicas Analíticas e Metodologias usadas na Determinação de Flúor em Argilas

A determinação de concentrações de flúor em líquidos, solos e material biológico exige métodos analíticos eficientes, acurados e precisos. Essa análise vem sendo simplificada e continuamente melhorada.

Os primeiros dados foram obtidos na publicação de Willard e Winter⁷⁷. Ainda hoje é aplicado o processo de destilação descrito naquela época, já que por meio desse procedimento podem ser eliminados os íons que interferem na determinação de flúor.

Baker⁷⁸ e Villa⁷⁹ utilizaram um método de determinação direta de fluoreto em vegetação usando fusão com hidróxido de sódio (NaOH) e eletrodo de íon seletivo.

A determinação é em última instância realizada pela técnica de fotometria, cromatografia ou usando um eletrodo seletivo ao flúor conforme as normas ASTM⁸⁰ e

VDI 3795⁸¹; ISC⁸⁰⁻⁸³.

Uma revisão dos métodos atualmente usados foi feita por Jacobson e Weinstein⁸⁴, e por Venkateswarlu⁸⁵.

Um método mais recente, e de validade bem comprovada, combina o uso de um forno de indução, que remove o flúor da amostra a uma temperatura de 1400°C e o introduz em um meio líquido adequado, um eletrodo sensível ao flúor determina sua concentração nessa fase líquida segundo Gross et al.⁸⁶.

Entre os dois métodos mais utilizados na quantificação de flúor em matérias-primas e produtos na área cerâmica, ambos fazem o uso do eletrodo seletivo de íon fluoreto para a leitura. No primeiro método isso é feito, utilizando o método de Baker⁷⁸ e Villa⁷⁹ após a solubilização prévia da amostra por fusão com carbonato de sódio (Na₂CO₃).

O segundo método utilizado e aplicado neste estudo consiste de uma otimização da metodologia utilizada por Gross et al.⁸⁶ e o de Pires, M.A. et al.⁸⁷.

A metodologia aplicada nesse estudo fez o uso do seguinte procedimento:

6.1.1. Equipamentos

- Analisador seletivo de íon;
- Eletrodo seletivo de fluoreto;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples
- Sistema de pirohidrólise, FIG. 8 consistindo de forno tubular de 3kW, 220V;
- Tubo de quartzo com 60cm de comprimento e 27mm de diâmetro interno;
- Navícula de alumina para a combustão com 39mm de comprimento, 12mm de largura e 9mm de profundidade;
- Frascos de coleta com 50mL de capacidade.

6.1.2. Reagentes e soluções

- Solução padrão de fluoreto (10000mg.L⁻¹): preparar a partir de fluoreto de sódio (NaF), P.A., seco numa estufa a 110°C durante uma noite. Pesar 2,21g de NaF e dissolver em água desionizada em balão de 100mL. Essa solução tem a concentração de 10 000mg.L⁻¹. Estocar em frasco de polietileno.
-

-
- Solução TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*): adicionar a 500mL de água desionizada, aproximadamente 57mL de ácido acético glacial ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e 58g de cloreto de sódio (NaCl) em um beacker de 1000mL.
 - Ajustar o pH da solução entre 5,0 e 5,5 com hidróxido de sódio (NaOH) 5M. Transferir para um balão volumétrico de 1000mL com água desionizada.
 - Solução de hidróxido de sódio 5M.

6.1.3. Preparação da amostra

A amostra deve ser seca a 100-110°C e com uma granulometria obtida após moagem, em malha 200 mesh ASTM (75 μm).

i) Solubilização da amostra por pirohidrólise

- Pesar de 1,0g a 2,0g de amostra para uma navícula de alumina;
- Colocar a navícula no forno;
- Ligar a água de refrigeração do condensador;
- Ligar o vapor a uma temperatura de 80°C;
- Ajustar o fluxo de O_2 para 30mL/min.;
- Aquecer o forno até $1250 \pm 50^\circ\text{C}$ e manter nessa temperatura durante 30min.;
- Recolher o condensado de 20mL de solução eluente;
- Transferir essa solução para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água destilada.

ii) Preparação dos padrões para a leitura da FEM (força eletromotriz) com o eletrodo de fluoreto

- Para calibrar o eletrodo preparar os padrões adequados, a partir da solução padrão, tal como para as amostras, adicionar 25mL da solução TISAB;
- Assegurar que a temperatura é a mesma nos padrões e nas amostras.

iii) Determinação do fluoreto

- Calibrar o eletrodo de acordo com as instruções do aparelho de medida;
- Retirar uma alíquota de 10mL da amostra e colocar em um copo com capacidade de 100mL;
- Adicionar 25mL da solução TISAB. A adição do tampão mantém a força iônica e o pH constante, evitando a formação de complexos de

fluoretos de ferro e de alumínio.

A quantidade de fluoreto, (Y (%)), emitido em altas temperaturas foi calculada usando a seguinte equação:

$$Y (\%) = (C_o - C_1) / C_o \times 100 \quad (30)$$

Onde: C_o consiste na quantidade total de fluoreto na argila antes da queima;
 C_1 o conteúdo de fluoreto depois da queima.

6.2. Avaliação das Argilas utilizadas como Matéria-Prima na Indústria Cerâmica

As matérias-primas cerâmicas são minerais que podem ser utilizados em seu estado natural e/ou depois de passarem por tratamento físico químico prévio. Dependendo do comportamento em relação a água, estas são classificadas como matérias-primas plásticas (caulins, argilas) e não-plásticas (quartzo, feldspato).

Foram avaliadas dezoito (18) e quinze (15) amostras de argilas utilizadas no pólo cerâmico do estado de Santa Catarina e no do estado de São Paulo .

Foi utilizado para determinação do teor de flúor um sistema constituído por um forno tipo tubo horizontal com reator de quartzo, condensador, sistema gerador de vapor e acessórios específicos. Na FIG. 8 é apresentado o sistema de pirohidrólise.

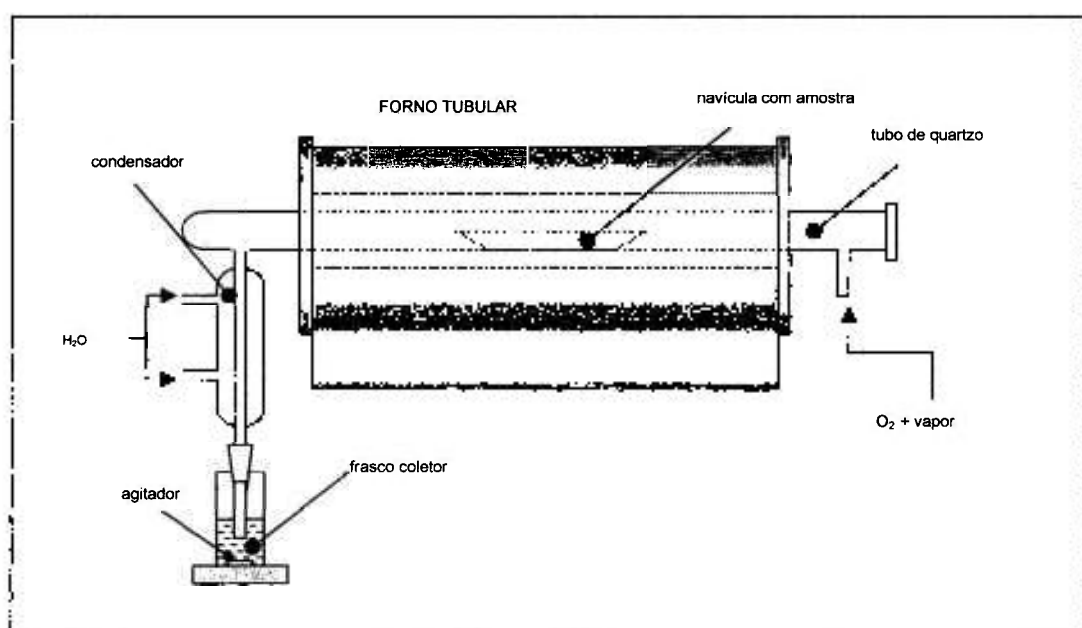


FIGURA 8 – Sistema de pirohidrólise utilizado na análise de flúor

O forno é do tipo resistivo, com escala de 0 a 1400°C, potência de 3kW. A sua temperatura é monitorada por controladores, a fim de se evitar grandes variações na temperatura de trabalho. O procedimento adotado foi o descrito no item 6.1.3.

6.3. Mecanismo de Liberação do Flúor

A quantidade de flúor presente nas matérias-primas é um fator determinante na liberação de flúor, mas não se pode notar uma correlação direta entre a quantidade inicial desse elemento numa composição cerâmica e a quantidade final liberada, o que sugere a importância de outros fatores no processo de liberação do flúor.

Foram realizados experimentos para um melhor entendimento do mecanismo de liberação de flúor, tais como:

- Efeito da taxa de aquecimento na liberação de fluoreto;
- Efeito da temperatura e tempo de permanência sobre a emissão do fluoreto;
- Teste de queima com gradiente de temperatura;
- Teste sobre a emissão e absorção de fluoreto;
- Efeito da adição de alcalinos terrosos;
- Influência da atmosfera de queima e da presença de carbono.

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. Na TAB. 4 apresentamos a composição química das argilas A e B respectivamente.

As amostras de argila foram preparadas na forma de pelotas e queimadas sob várias condições de temperatura. O diâmetro das pelotas da argila "A" foi de aproximadamente 20mm e o das amostras "B" aproximadamente 15mm. Como ligante utilizou-se na argila "A" sulfito de lixívia (contendo Ca e S) e na argila "B" um agente orgânico (livre de Ca e S). Os ligantes foram escolhidos, não só pela capacidade de aglomerar as argilas, mas também para aproximar os teores de Ca e S das duas amostras A e B, uma vez que estes elementos poderiam interferir na cinética de liberação do elemento flúor.

TABELA 4 - Composição química das argilas A e B

Composição	Argila A	Argila B
Al ₂ O ₃ (%)	28,60	36,50
SiO ₂ (%)	69,90	57,00
TiO ₂ (%)	1,35	1,60
Fe ₂ O ₃ (%)	1,05	1,55
CaO + MgO (%)	0,80	1,10
Na ₂ + K ₂ O (%)	3,30	1,20
F (%)	0,05	0,07
Perda ao fogo (%)	6,50	12,00

6.4. Procedimento Experimental

6.4.1. Desenvolvimento do Adsorvedor

6.4.1.1. Matéria-prima

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 (CaCO₃), sendo portanto classificado como calcário calcítico e composto inorgânico. Na TAB. 5 apresentamos as principais características químicas do calcário de conchas utilizado.

TABELA 5 – Característica química do calcário marítimo

Composição	teor
CaCO ₃ (%)	98,00
MgO (%)	0,17
P ₂ O ₅ (%)	0,023
B ₂ O ₃ (%)	0,015
Cu (µg.g ⁻¹)	5,00
Mn (µg.g ⁻¹)	28,00
Zn (µg.g ⁻¹)	11,00
Mo (µg.g ⁻¹)	< 14,00
Solubilidade máx. em água a 25 ^o (g/l)	0,10

6.4.1.2. Processo de pelotização

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. A teoria de pelotização foi desenvolvida nos anos 1940. Os estudos mostraram que o desempenho do processo de pelotização é uma função:

- (a) das características físico-químicas do material a ser pelotizado;
- (b) do teor médio de umidade;
- (c) dos parâmetros de processo mecânicos, tais como o ângulo do tambor ou disco e a velocidade de rotação.

6.4.1.3. Teoria de pelotização

Quando o material a ser pelotizado, com granulometria conveniente e fina, é hidratado, ocorre a formação de um filme fino líquido na superfície das partículas criando um menisco e conseqüentemente uma ligação ou união entre a partícula, como apresentado nas FIG.9-a. As partículas estão sob rotação em um tambor ou disco, favorecendo a formação de estruturas na forma de pelotas devido às forças centrífuga e gravitacional, que fazem unir as partículas como apresentado na FIG.9 b e c.

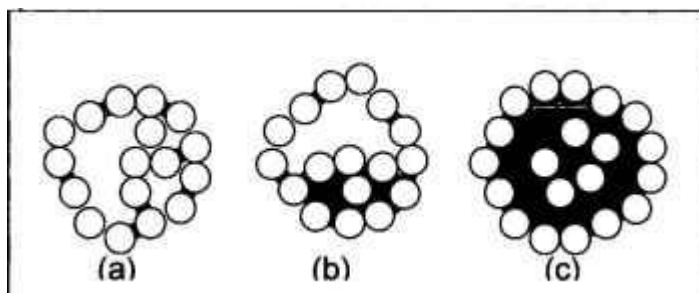


FIGURA 9 – Mecanismo de formação da pelota

Existem três fases no processo de pelotização, dependendo de como os espaços intergranulares estão cheios de água:

- i) estado pendular, onde a água está presente somente nos pontos de contatos da partícula;
- ii) estado funicular onde, além das condições apresentadas no estado pendular, alguns dos poros estão completamente preenchidos com água; e
- iii) estado capilar, onde todos os espaços intergranular estão completamente preenchidos com água e não existe filme de água na superfície da pelota. O estado mais satisfatório para a formação da pelota é o capilar .

H. Rumpf introduziu algumas suposições para simplificar e formalizar o conceito de capilaridade e forças coesivas exercidas sobre uma partícula:

- todas as partículas são esféricas e tem diâmetro uniforme;
- a ligação é uniforme ao longo da secção da pelota;
- as partículas da pelota são uniformemente distribuídas;
- forças da ligação efetiva flutuam em torno do valor médio.

Como os parâmetros mecânicos afetam o processo, eles devem ser definidos inicialmente, principalmente o que está relacionado à variação do movimento das pelotas no disco do pelletizador, devido à rotação do disco. Para velocidade mais baixa o movimento de pelotas é governado pela força gravitacional e para velocidades altas o movimento é governado pela força centrífuga. Se uma dessas forças torna-se dominante, as pelotas formadas têm estrutura livre ou possivelmente não ocorre à formação, especialmente se a dominante for a força centrífuga, em que todas as partículas são aderidas às paredes laterais do disco favorecidas pela umidade.

Outros fatores determinantes no processo, além da velocidade de rotação do disco para evitar predominância das forças gravitacionais ou centrífugas estão o ângulo disco e o diâmetro do disco do pelletizador. Na FIG. 10 são esboçadas as forças que agem em uma pelota individual durante o processo de pelletização em um disco do pelletizador com raio "R".

Estudos teóricos sobre estes parâmetros supõem equações em termos de rotações crítica por minuto. O termo crítico define o estado onde as forças gravitacionais e centrífugas estão em equilíbrio em um disco plano;

$$m \cdot g \cdot \text{sen}\beta + \mu \cdot m \cdot g \cdot \text{cos}\beta = m \cdot R w^2 \quad (32)$$

Onde: m é a massa de uma pelota individual, g é a aceleração gravitacional, β o ângulo do disco, μ é o coeficiente de fricção entre a pelota e o disco, R o raio do disco, w a aceleração.

Quando as forças centrífugas e gravitacionais estão em equilíbrio a força exercida pela pelota converge a zero e a equação acima simplifica em;

$$m \cdot g \cdot \text{sen}\beta = m \cdot R w^2 \quad (33)$$

e as rotações por minuto são dadas por:

$$n_{cr} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \sqrt{\text{sen}\alpha} \quad (34)$$

onde n_{cr} é a rotação crítica por minuto (rpm), D é o diâmetro do disco em metro e α o ângulo de inclinação do disco em graus^{88,89}.

6.4.1.4. Procedimento experimental de pelotização

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 externos 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.

A utilização do pelotizador do tipo prato permitiu com que fosse realizado o desenvolvimento completo do processo em uma única máquina, ou seja, desde a mistura, passando pela reação até a formação da pelota.

A formação da pelota ocorreu por intermédio do movimento de rotação do material em combinação com o ligante e água aspergida sobre o material. As pelotas foram obtidas com uma forma definida favorecendo boas condições de fluidez. O tamanho das pelotas foi estabelecido mediante a posição do prato e da quantidade de líquido introduzida. Pelo movimento de rotação obtiveram pelotas maiores direcionadas automaticamente para a superfície do prato, fazendo com que elas fluissem para fora de modo contínuo segregando-as por tamanho. A TAB. 6 apresenta os dados gerais das condições experimentais utilizadas.

Após o processo de pelotização desse material fazendo uso de aglutinante e água, obteve-se o adsorvedor em diferentes faixas granulométricas, classificadas utilizando-se um vibrador de peneiras, entre 2 – 15mm.

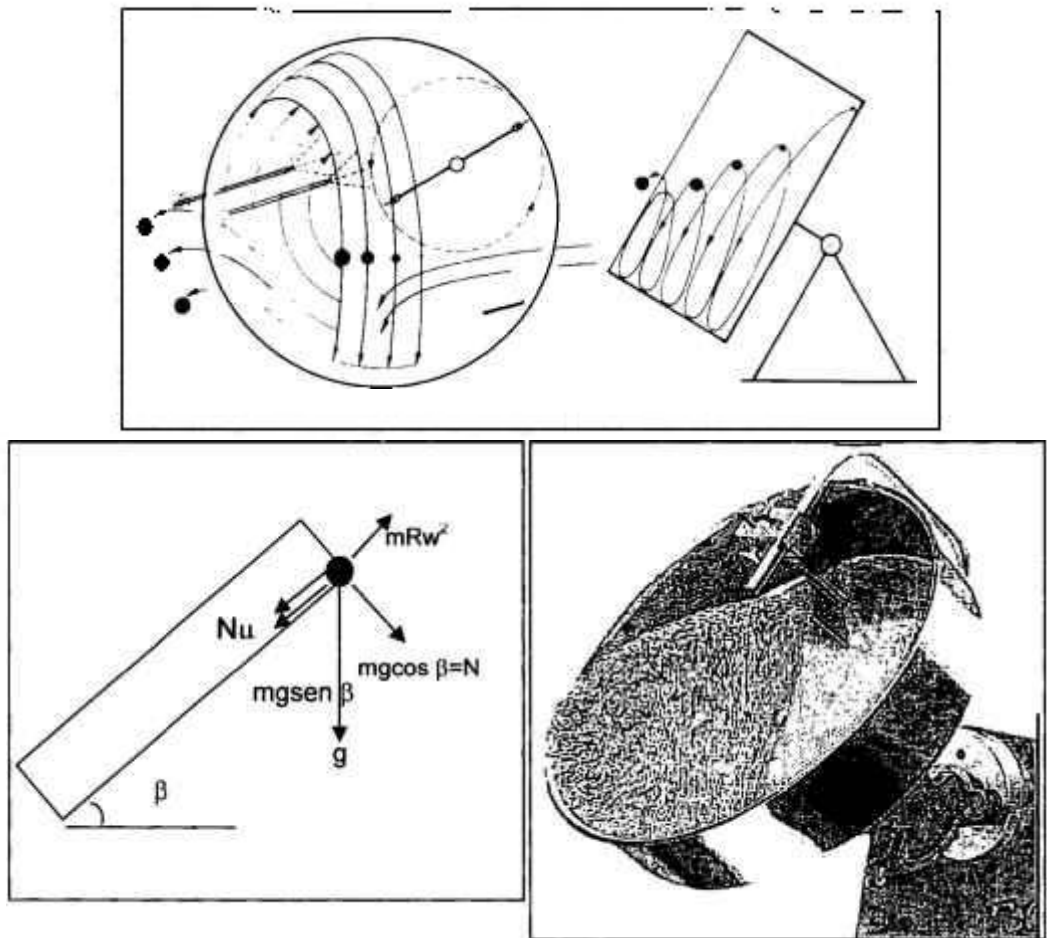
Tabela 6 – Dados gerais das condições de pelotização

Pelotizador tipo prato modelo TR 04, marca Eirich	
Parâmetro	Condições
Matéria-prima (kg)	01-02
Água (%)	10-14
Ligante (%)	0,5-1,5
Inclinação do prato (°)	20-50
Velocidade de rotação (rpm)	500-3600

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 (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.



Fonte: Eirich Industrial Ltda[®].

FIGURA 10 – Movimento do material no pelotizador tipo prato e ação das forças sobre uma pelota individual durante o processo de pelotização.

6.4.2. Ensaio de adsorção do gás ácido fluorídrico

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.

Nessa etapa, 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 800°C, 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. 11 apresentamos um 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.

A metodologia adotada em cada ensaio de fluoretação consistiu em pesar em uma balança analítica amostra das pelotas de cálcio conveniente para uma determinada altura do leito. A amostra de cálcio, cerca de 30g foi introduzida no reator ou câmara de reação, construída em monel com diâmetro $\frac{3}{4}$ ". A câmara foi introduzida em um forno elétrico. Ao se atingir a temperatura do ensaio, o HF foi adicionado ao nitrogênio. A mistura foi preparada adicionando nitrogênio e HF com pureza de 99,9%, com uma vazão predeterminada e tempo prefixado. No término do ensaio, o fluxo de HF foi interrompido e o gás nitrogênio injetado novamente para o resfriamento da amostra e para a purga da linha de fluoretação por, um período de 10 a 15 minutos. Finalmente, o leito foi retirado do reator, resfriado em um dessecador, pesado e analisado quantitativamente. Essa metodologia foi adotada nos ensaios em que se trabalhou com a pressão de HF igual a 1 atm. A TAB. 7 apresenta os dados gerais das condições utilizadas.

Tabela 7– Dados gerais das condições experimentais

Parâmetros avaliados	Condições	Número de experimentos
Vazão do gás (L/h)	4-14L/h	4
Temperatura (°C)	70 - 600	7
Diluição do gás reagente (%)	1,1 - 50	5
Diâmetro do adsorvedor (mm)	3 – 7,1	4

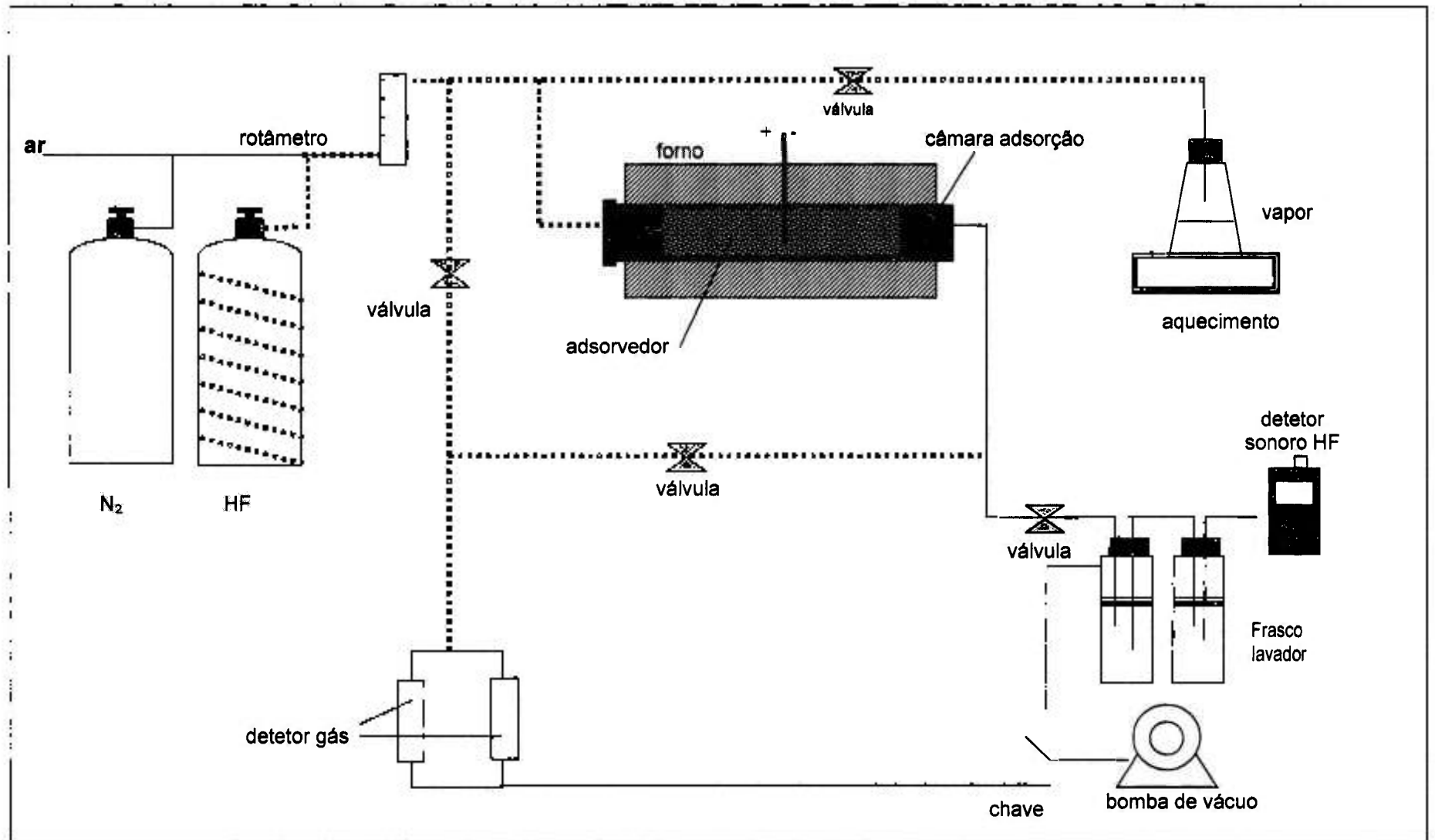


FIGURA 11 – Desenho esquemático do sistema de fluoretação

Inicialmente, os experimentos foram realizados visando-se observar o desempenho dos equipamentos e dos materiais, visto que envolvem material altamente corrosivo e tóxico. Procurou-se, portanto, estabelecer:

- Um procedimento adequado de vedação constituído de silicone, teflon e vaselina nas junções da cada peça, pois o ácido fluorídrico hidrolisa facilmente podendo ocasionar entupimento e queimadura ao operador. O gás HF é incolor e fumegante, possui odor muito forte, irritante e pungente. A condição de superexposição vai ocorrer sempre que qualquer odor é detectado (sensor sonoro para detecção de HF), uma vez que o HF é perceptível ao odor em concentrações próximas ao limite de tolerância.
- Procedeu-se ao uso obrigatório de EPI's (Equipamento de proteção individual), como máscara facial para gases ácidos, luvas de PVC ou de borracha.
- O local de trabalho foi mantido sempre arejado. Os experimentos foram sempre realizados utilizando um sistema de exaustão localizado.
- Previu-se disponibilidade de lava-olhos, chuveiros de emergência e locais adequados para lavagem, se necessário.
- O HF foi armazenado em "recipientes" fechados, pintados de branco e protegidos do contato direto dos raios solares. A área de estocagem foi mantida preferencialmente abaixo de 38°C, bem ventilada e seca. Mantivemos o devido cuidado em relação à separação de materiais não compatíveis. Não se estocou próximo de Ácido Nítrico + Propileno glicol, pois os gases resultantes dessas misturas podem causar a ruptura do "recipiente". Gás inflamável de hidrogênio pode ser formado se o Ácido Fluorídrico for estocado em "recipiente" de metal.

6.5. Procedimento Analítico

O procedimento analítico adotado para os ensaios foi baseado no método gravimétrico (perda de massa de cálcio, a cada instante, em relação à massa inicial) já que o material pesado consistia de cálcio contido no reator.

$$\text{Fração convertida de Ca} = \frac{\text{Massa inicial da amostra} - \text{massa após fluoretação}}{\text{Massa inicial da amostra}} \quad (34)$$

6.6. Técnicas de Caracterização

6.6.1. Determinação química dos principais constituintes

Para os elementos que apresentam maior quantidade foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, com base na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra submetida a um feixe primário de raios-X. O método de parâmetros fundamentais (FP) permite calcular as intensidades fluorescentes teóricas a partir das intensidades medidas dos elementos presentes na amostra, utilizando-se apenas a sensibilidade instrumental do espectrômetro de fluorescência de raios X. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX-3000 da Rigatu Co. Ltda.

6.6.2. Análise da superfície do adsorvedor

As superfícies das partículas do adsorvedor antes de serem fluoradas foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Utilizou-se essa técnica por apresentar excelente profundidade de foco, permitindo dessa forma analisar a superfície. Nesse tipo de microscópio, os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30KV. Essas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante convergentes a atingir a superfície da amostra. A imagem de uma superfície em um MEV é produzida pela acumulação simultânea dos elétrons secundários quando a superfície da amostra está sendo varrida sistematicamente com um feixe de elétrons focalizado. O microscópio eletrônico de varredura combina alta resolução (100 a 200Å) com profundidade de campo 1000 vezes maior que as possíveis em um microscópio óptico⁹¹. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o Philips modelo XL 30.

6.6.3. Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi medida entre a diferença de volumes real e ocupado pela amostra e o volume real, segundo a equação:

$$\varepsilon = (V_R - V_D) \quad (36)$$

Onde:

$V_R =$ volume real,	$V_R = \pi \cdot r^2 \cdot L$ (cm ³)
$V_D =$ volume ocupado pela amostra	$V_D = m / \rho$ (cm ³)
$r =$ raio do reator	(cm)

L =	altura do leito	(cm)
m =	massa de cálcio	(g)
ρ =	massa específica do Ca	(g/cm ³)

6.6.4. Análise de Difração de raios X

A utilização da técnica de difração de raios X tem como finalidade a identificação do adsorvedor obtido antes e após os testes de adsorção.

Essa técnica consiste em incidir um feixe de raios X de comprimento de onda λ sobre a amostra, variando o ângulo de incidência θ , de maneira que o ângulo de incidência se iguale com o ângulo de reflexão, ou seja, quando a Lei de Bragg é obedecida ocorre um registro gráfico referente a um dos picos de difração.

Foi utilizado o sistema de difratometria de raios X D/MAX-2000, difratômetro horizontal D/MAX-2000, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre com passo de varredura de 0,02 grau e tempo fixo de contagem de 9 segundos em cada medida.

6.6.5. Análise térmica

A análise térmica compreende um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura⁹². Dessas técnicas, as amplamente difundidas e utilizadas são a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/ATG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A ATG é uma técnica de análise térmica em que a variação da massa da amostra, perda ou ganho, é determinada como uma função da temperatura e/ou enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Permite estabelecer a faixa de temperaturas em que elas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que começam a se decompor, bem como para acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição etc.

Na ATG são registradas curvas de massa da amostra, m em função da temperatura, T , ou do tempo, t , ou seja:

$$M = f(T \text{ ou } t) \quad (36)$$

A ATG apresenta as informações de uma forma visualmente mais acessível, além de permitir, a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão Δm , como também permite a pronta determinação da temperatura de pico máximo onde Δm ocorre mais rapidamente.

As curvas TG/ATG foram obtidas usando uma termobalança, da marca Shimadzu, modelo ATG-50, com atmosfera de ar sintético, vazão de 50mL/min, cadinho de platina e taxa de aquecimento de 10°C/min.

6.6.6. Massa específica do adsorvedor

O método utilizado foi a determinação da massa específica por picnometria de hélio. O picnômetro possui dois compartimentos de gás (câmara da amostra e câmara de expansão do gás), e as entradas e saídas de hélio são controladas por válvulas. A densidade da amostra (ρ) é determinada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V_{cell}} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (37)$$

Onde: m = massa da amostra;
 V_{cell} = volume do compartimento da amostra ;
 V_{exp} = volume do compartimento de expansão;
 P_1 = pressão no compartimento da amostra;
 P_2 = pressão após a expansão do gás

6.6.7. Área de superfície específica por adsorção gasosa.

A adsorção gasosa foi utilizada para determinação da área de superfície das amostras do adsorvedor obtido. Essa técnica consiste na medida das alterações sofridas pelo nitrogênio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre o pó com a área específica deste, são utilizadas as equações matemáticas elaboradas por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Utilizou-se um analisador Quantachrome, modelo Nova 1200.

6.6.8. Análise do teor de fluoreto

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, conforme descrito no item 6.1.3. 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 à 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 dois canais, modelo E920, marca Orion.

6.6.9. Análise de resistência a compressão mecânica

Os testes de compressão foram realizados determinando a força, em uma velocidade de deformação constante, necessária para comprimir ou romper o corpo de prova colocado entre duas placas paralelas controladas.

A metodologia adotada consiste em determinar a resistência à compressão do material em análise onde é expressa pela tensão compressiva máxima que o material suporta a 10% de deformação, ou no seu colapso no caso da força máxima ser atingida antes de 10% de deformação. O tamanho e o formato do corpo de prova são muito importantes e as faces do corpo de teste, em forma de paralelepípedo, devem ser paralelas com $\pm 1\%$ de desvio. A força compressiva deve ser sempre aplicada no sentido perpendicular.

As análises foram realizadas utilizando a máquina universal de ensaios marca Instron A 400R, com capacidade de 10ton, célula de carga de 500kg e velocidade de 5mm/min.

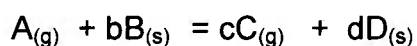
7. Modelo

Modelos matemáticos podem ser empregados para identificar a influência das variáveis na cinética do processo e a utilização de condições experimentais adequadas ao processo. O desenvolvimento de modelos matemáticos normalmente é baseado nos princípios da cinética heterogênea e nos fenômenos de transporte. Esses modelos podem ser aplicados nas reações e nos modelos de contato gás-sólido.

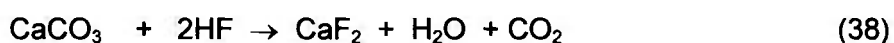
Na modelagem matemática de sistemas reativos gás-sólido, os reagentes sólidos podem ser encontrados na forma de aglomerados porosos ou de leito granulares. Na literatura são propostos diversos modelos isotérmicos e não-isotérmicos para as reações gás-sólido catalisadas e não-catalisadas⁹³⁻⁹⁵.

Para melhor entender a cinética observada, é conveniente o uso de um modelo de reação gás-sólido, supondo que o sólido seja poroso. O modelo adaptado para o estudo do adsorvedor de cálcio consiste no "Grainy Pellet Model" (GPM) estabelecido por Szekely et al.⁷⁵.

Esse modelo descreve a reação entre um fluido e um sólido obtendo produtos fluidos e/ou sólidos porosos na superfície do sólido de acordo com a equação 01, descrita no Capítulo 5, ou seja:



Onde: b , c e d são coeficientes estequiométricos e A e B os reagentes gasoso e sólido, respectivamente. No caso de uma fluoretação temos:



O GPM assume que o sólido pode inicialmente ser um sólido consistindo de partículas porosas com forma e tamanho idênticos. A zona de reação move-se em direção ao centro do sólido, contendo um núcleo não-reagido, que diminui de tamanho durante a reação, como mostrado na FIG. 12. O sólido possui tamanho constante e a geometria do núcleo é a mesma da partícula⁹³.

Este modelo foi desenvolvido por Yagi e Kunii em 1955, que observaram a ocorrência de cinco estágios sucessivos durante a reação:

- i. Difusão do reagente gasoso (A) através da camada gasosa circundante à partícula para a superfície do sólido;
- ii. Difusão de A no interior dos poros dos produtos sólidos até a superfície do núcleo não-reagido;
- iii. Reação química de A gasoso e o sólido reagente B na interface do núcleo não reagido;
- iv. Difusão dos produtos gasosos através das cinzas para a superfície

externa da partícula;

- v. Difusão dos produtos gasosos através da camada gasosa para o fluxo gasoso.

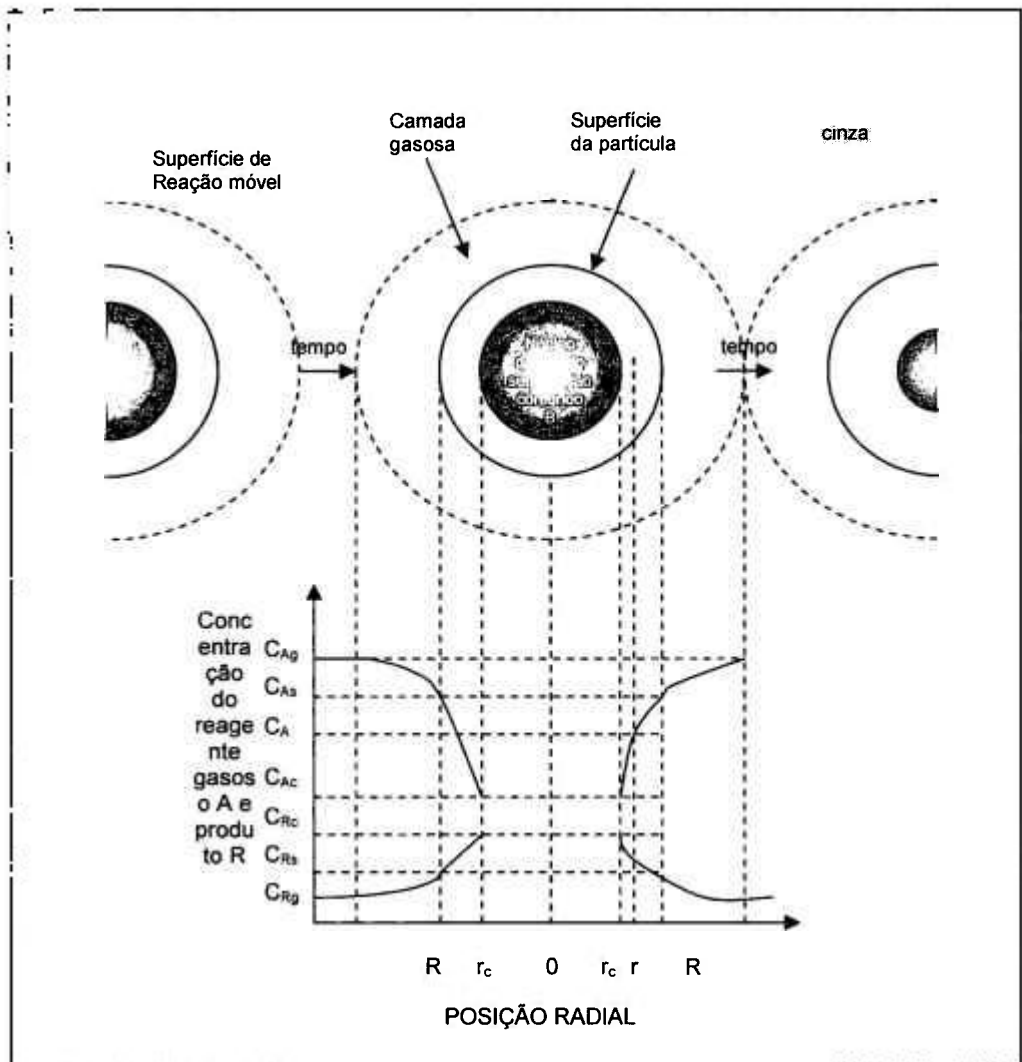


FIGURA 12 – Representação esquemática do modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante⁹³

7.1. Suposições:

Visando simplificar algumas suposições é importante observar⁷⁵:

- i) Consideramos um estado pseudoconstante para descrever a concentração do gás dentro da pelota. Wen⁹⁵ mostrou que essa suposição é válida sempre que a relação C_A/C_B entre as concentrações do gás C_A e o sólido C_B permanece pequena, o que normalmente acontece em sistemas gás-sólido;

- ii) Resistência à transferência externa de massa é desprezível;
- iii) O sistema é isotérmico, apesar de a natureza da reação ser exotérmica. Essa suposição é justificada pelas condições experimentais que envolveram massa pequena de pelotas, diluição do reagente gasoso e fluxo de gás alto;
- iv) A taxa convectiva resultante de uma reação não-equimolar é desprezível, já que os gases, reagente e de produto, são muito diluídos;
- v) A reação é irreversível;
- vi) A reação tem cinética de primeira-ordem em relação ao gás;
- vii) Pelotas e partículas são esféricas.

7.2. Equações

Com base nas suposições anteriormente citadas, o cálculo foi baseado em duas equações que representam o balanço de massa para partículas e para pelotas, expressadas usando o conservadorismo de Szekely et al⁷⁵. A velocidade da reação dentro de uma partícula pode ser representada como segue:

$$d\xi/dt' = \psi / 1 - 6\sigma_g^2 \xi (\xi - 1) \quad (39)$$

Esta reação possibilita a posição ξ da reação dentro dos grãos de cada pelota ser calculada para dar o perfil, ψ , da concentração do gás em um tempo reduzido. O balanço de massa para um volume na pelota é dado pela relação:

$$\frac{d^2\psi}{dn^2} + \frac{2}{n} \frac{d\psi}{dn} - 18\sigma_p^2 \frac{\xi^2}{1 - 6\sigma_g^2 \xi (\xi - 1)} \psi = 0 \quad (40)$$

Onde: descreve a variação da concentração do gás, ψ , fora da pelota. A importância relativa das resistências difusional inter e intragranular em relação a resistência química foi caracterizada, respectivamente, por σ_p^2 e σ_g^2

$$\sigma_p^2 = \frac{\tau_p}{\tau_{ch}} \quad \text{e} \quad \sigma_g^2 = \frac{\tau_g}{\tau_{ch}} \quad (41)$$

onde τ_{ch} , τ_p e τ_g são os tempos correspondentes para uma conversão completa para o regime químico, difusão inter – e intra-granular, respectivamente.

$$\tau_{ch} = \frac{C_B}{hC_{AO}k(1 - \epsilon_p)} \frac{d_g^2}{2} \quad (42)$$

$$\tau_p = \frac{C_B}{6hC_{AO}D_{e,p}} \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \quad (43)$$

$$\tau_g = \frac{C_B}{6bC_{AO}D_{e,g}(1 - \epsilon_p)} \left(\frac{d_g}{2}\right)^2 \quad (44)$$

7.3. Velocidade de controle

O caminho que a reação progride no interior da pelota depende exclusivamente da etapa controladora. Como a difusão intergranular é desprezível para o transporte de massa ($\sigma_p \rightarrow 0$), a cinética é controlada somente pela reação química e pela difusão intragranular.

Esses dois fenômenos, que ocorrem no nível dos grãos, possibilitam que a pelota seja considerada, nesse caso, um aglomerado de grãos atuando individualmente na ausência da resistência ao transporte de massa.

A concentração do gás, C_A , é uniforme sobre todo o diâmetro da pelota bem como é igual à concentração externa C_{AO} . Reciprocamente, quando a velocidade da reação química é muito alta comparada ao transporte difusional do gás ($\sigma_p \rightarrow \infty$), a reatividade do sólido é igualmente alta, fazendo com que o gás reaja instantaneamente assim que as duas espécies entram em contato. A reação toma lugar na forma química, como um sólido denso.

Considerando uma pelota como um todo, uma reação aguda separa uma camada exterior completamente reagida de uma região central intacta. Na difusão intragranular a concentração do gás tende a zero para uma interface da reação.

7.4. Método

O procedimento usado envolveu inicialmente a equação (42) para sucessivos aumentos de tempo, com a condição inicial de

$$\xi(t = 0) = 1 \quad (45)$$

para calcular o encolhimento (diminuição) do núcleo $\xi(n)$ para os tempos considerados, foi usado o método diferencial finito. Na equação (43), associada com as condições-limite

$$\psi(n = 1) = 1 \quad (46)$$

$$\frac{d\psi}{dn}(n = 0) = 0 \quad (47)$$

usamos como solução o cálculo do perfil da concentração para um dado tempo, usando o método da quarta ordem Runge-Kutta. Conhecendo-se $\xi(n)$ e $\psi(n)$

$$X = 3 \int_0^1 n^2 (1 - \xi(n)) dn \quad (48)$$

a conversão foi calculada pela integração, usando o método trapezóide.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

7.1. Avaliação do Teor de Fluoreto Presente nas Argilas

Foram avaliadas 15 e 18 amostras de argilas utilizadas no pólo cerâmico do estado de Santa Catarina e do estado de São Paulo, respectivamente, as quais estão apresentadas na FIG.13. As argilas são utilizadas como matérias-primas para a fabricação de revestimentos cerâmicos, pisos e azulejos.

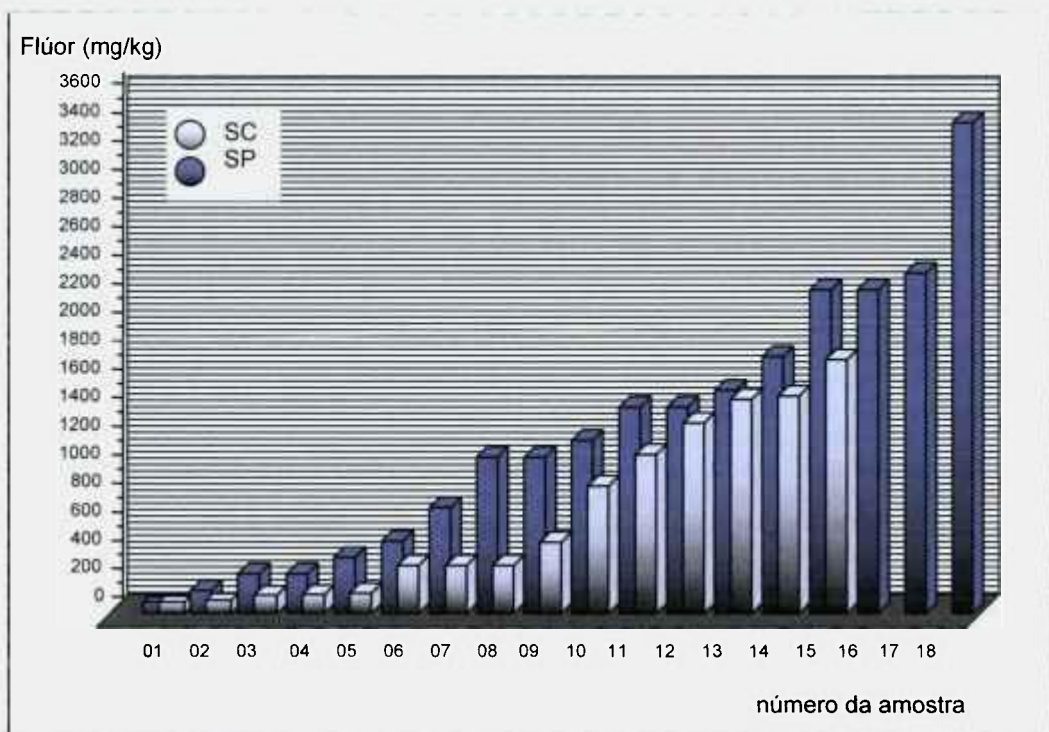


FIGURA 13– Concentração de flúor em argilas utilizadas como matéria-prima

Observou-se que a concentração de flúor encontrada nas argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica brasileira varia amplamente de 124 ± 9 – $3387,6 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$. Essa 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^{6,33}

Para uma avaliação prévia do efeito da temperatura sobre a emissão de flúor em argilas, o teor de água livre foi subsequente eliminada por aquecimento com infravermelho a uma temperatura de 65°C por um período de três dias. O procedimento foi idêntico ao utilizado no estudo de argilominerais realizado por Wu et al.³⁶. 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 $3387 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$ com uma média de $750 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os resultados obtidos, para as argilas mais frequentemente utilizadas no pólo cerâmico de Santa Catarina, estão apresentados na FIG. 14.

Após a queima o teor de flúor total resultante foi de 28 ± 6 a 67 ± 9 com uma média de $44 \mu\text{g.g}^{-1}$. Existem diferenças significativas do teor de flúor nas amostras antes e depois da queima a 1100°C, como apresentado na FIG.14. De acordo com a literatura, verificamos que a quantidade efetiva que é liberada normalmente representa só uma fração do conteúdo total presente na matéria-prima¹¹⁻¹³. 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.

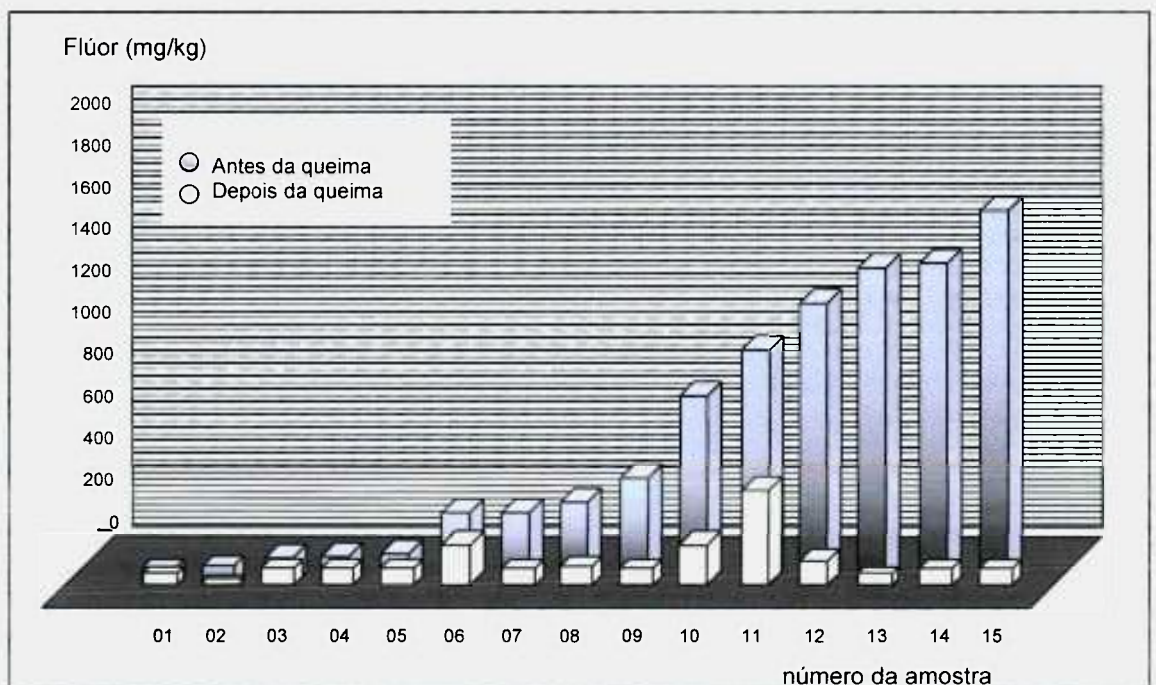


FIGURA 14 – Concentração de flúor em argilas queimadas provenientes do pólo cerâmico de Santa Catarina

7.2. Mecanismo de Liberação do Fluoreto

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

7.2.1. Efeito da taxa de aquecimento na liberação de flúor

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°C^{27,96,97}. 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.15. Os ensaios realizados com uma taxa de aquecimento inferior a 5°C/min apresentaram um significativo aumento na emissão de fluoreto quando comparados com taxas maiores.

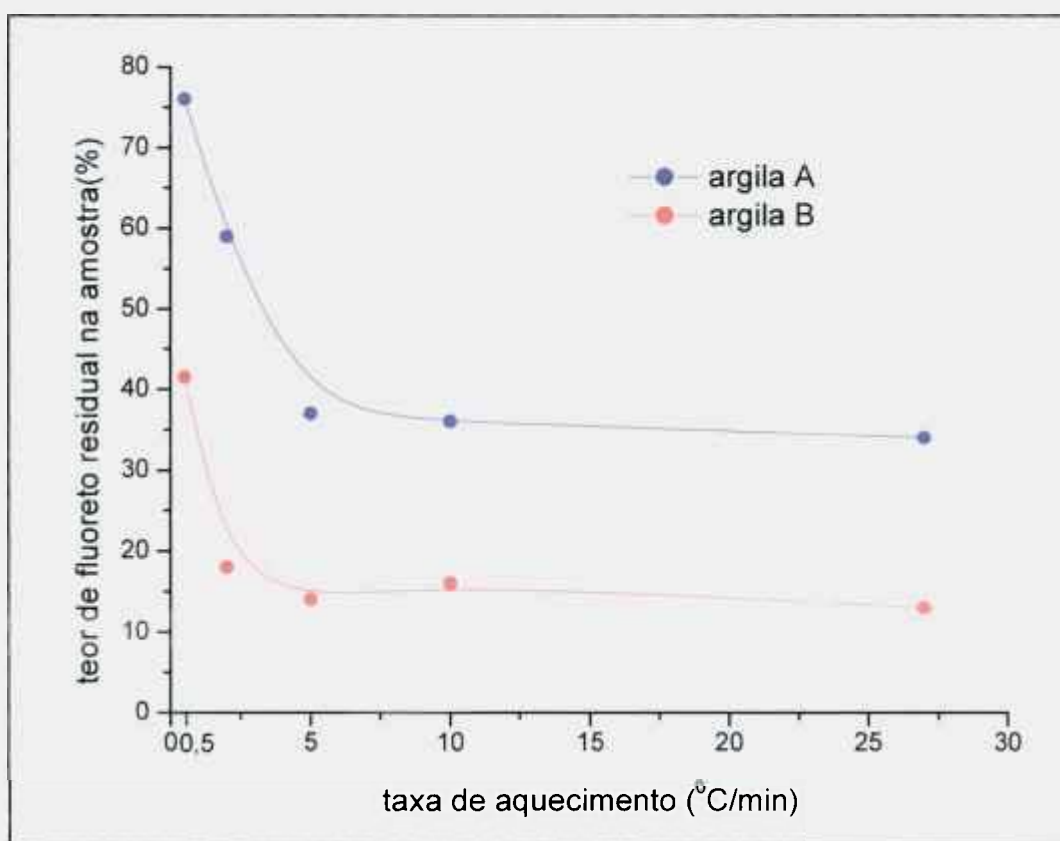


FIGURA 15 – Relação entre o teor de fluoreto residual existente nas pelotas e a taxa de queima. Temperatura 1200°C e tempo de permanência de 30 minutos

Em uma taxa de aquecimento superior a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o teor de fluoreto nas amostras queimadas estabiliza, isso também se aplica quando foi introduzida a amostra em um forno preaquecido. A porosidade aberta das amostras queimadas não foi alterada em relação ao aumento da taxa de aquecimento. Contudo, a porosidade das pelotas da argila com alto teor de sílica (argila A), depois de introduzidas em um forno preaquecido, apresentou alterações consideráveis. Esse fato, certamente deve ser devido à presença de sílica na forma de quartzo, provocando o aparecimento de microtrincas resultantes do choque térmico. Considerando as argilas A e B, observamos que a amostra A apresentou uma maior redução do teor de flúor do que a amostra B, provavelmente em razão do elevado teor de sílica, que certamente retarda a densificação superficial, ocasionando a permanência da porosidade aberta e conseqüentemente retendo menos compostos de flúor na estrutura. Para uma mesma argila, observamos que a emissão de flúor varia com taxas inferiores a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nessa fase do trabalho, podemos supor que a cinética de liberação está fortemente dependente do tempo de reação, flúor-ar e flúor-água.

7.2.2. Efeito da temperatura e tempo de permanência sobre a liberação de flúor

Os resultados dos testes de queima em um forno mufla das argilas A e B em diferentes temperaturas e tempo de permanência após aquecimento com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ estão apresentados nas FIG.16 e 17. Com base nos resultados obtidos anteriormente, foi adotada a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, uma vez que a liberação de flúor para taxas igual e superior a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ é praticamente a mesma e o setor produtivo utiliza sempre taxas superiores a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ressalta-se que podemos observar que o tempo de permanência na temperatura de queima, é diretamente proporcional à taxa de liberação de flúor, devido provavelmente à cinética de reação.

Considerando a amostra A, FIG.16, a maior taxa de liberação de flúor ocorre no intervalo de temperatura de 950 a 1100°C . Enquanto para a amostra B, FIG. 17, a maior taxa de liberação está no intervalo de temperatura de 900 a 1000°C . Portanto, podemos concluir que os modelos estruturais das argilas influenciam na liberação do flúor. Como a amostra A apresenta maior teor de sílica, a densificação superficial é mais tardia do que na amostra B, que apresenta menor teor de sílica.

Comparativamente, podemos afirmar que, devido ao caráter mais refratário, isto é, o elevado teor de sílica da amostra A, em relação à amostra B, a taxa de liberação

de flúor é menor em virtude da densificação superficial que ocorre na amostra B em baixas temperaturas, retendo assim o flúor na estrutura.

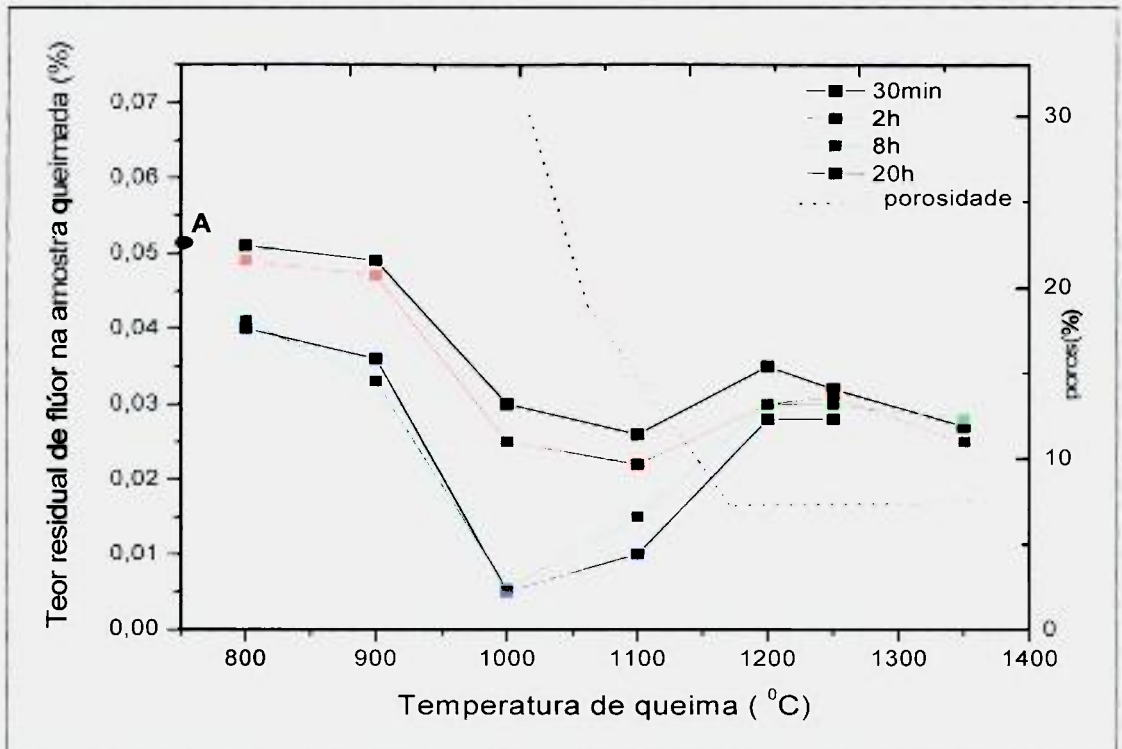


FIGURA 16- Influência da temperatura e do tempo de permanência de fluoreto durante a queima da amostra A

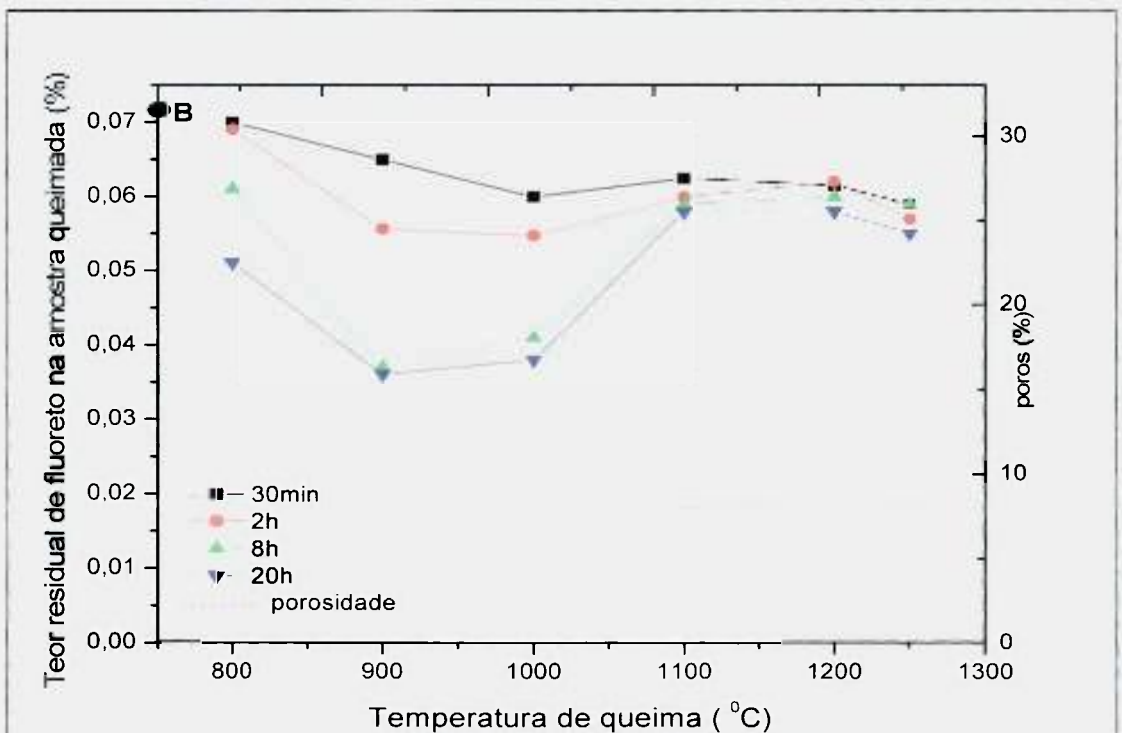


FIGURA 17- Influência da temperatura e do tempo de permanência na emissão de fluoreto durante a queima da amostra de argila B

Outro fator relevante consiste na evolução da porosidade aberta, apresentada nas FIG. 16 e 17 para a amostra A e B, respectivamente.

Observamos que a amostra A apresenta uma redução da porosidade em função da temperatura, de uma maneira mais lenta que a amostra B. Portanto, esse fato confirma que a densificação superficial, redução dos poros abertos, é um dos mecanismos que afetam a liberação de flúor.

Em um caso particular, foram realizados testes de queima utilizando pequenas pelotas de argilas cauliniticas, apresentados na FIG. 18. Os resultados obtidos indicam que as amostras em temperatura acima de 800°C e com tempo de permanência curto permitem uma decisiva liberação de fluoreto, evidenciando o efeito de expansão e contração apresentado na argila onde aparentemente a taxa de aquecimento tem

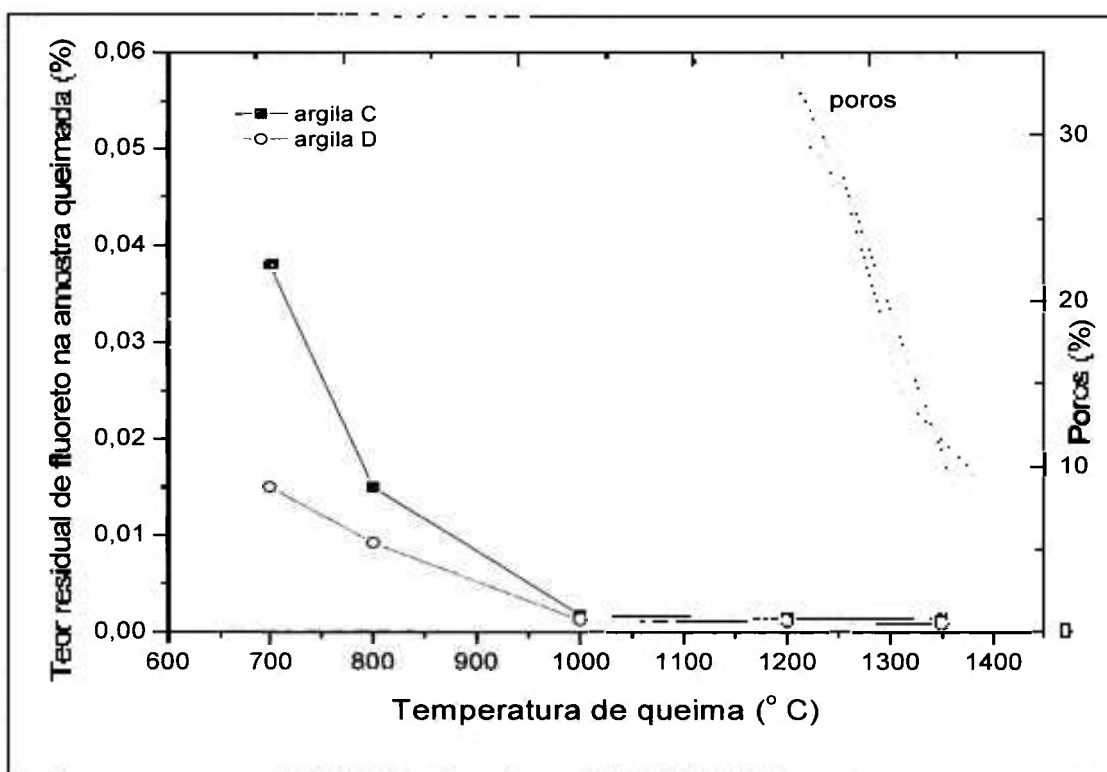


FIGURA 18 – Influência da temperatura e do tempo de permanência na emissão de fluoreto em amostras cauliniticas. ($t = 2\text{hs } 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

somente um leve efeito sobre o processo de queima nessa faixa de temperatura. A emissão de fluoreto fica evidenciada somente 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 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 queimadas a temperaturas 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^oC. 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.

7.2.3. Teste de queima com gradiente de temperatura

Na indústria cerâmica onde se utiliza forno tipo túnel durante a queima dos produtos, um fluxo de gases quente percorre a zona de queima na parte superior do material que espera ser queimado. Esses gases fluem com uma velocidade considerável e contêm, além das combinações do combustível, gases liberados pela argila na zona quente do forno, incluindo o fluoreto, que pode reagir possivelmente em certas circunstâncias, com o material a ser queimado. Simulamos as condições de queima adotada na indústria. Utilizamos um tubo de alumina com dimensões de 40cm de comprimento e 4cm de diâmetro, fechado nas extremidades, mas com uma pequena abertura ao topo. Argilas na forma de pelotas foram introduzidas no tubo de alumina em um forno elétrico de modo que no experimento existisse uma zona aquecimento, de queima e uma zona de resfriamento. A FIG.19 apresenta um desenho esquemático do ensaio.

Durante o aquecimento ou após um tempo de permanência a determinada temperatura, um fluxo de ar sintético percorreu o forno em direção ao material ainda não queimado. Colocamos tijolos refratários em volta do tubo de alumina que permanecia fora do forno para obter-se um gradiente de temperatura gradual permitindo avaliar duas séries de pelotas depois de queimadas. As temperaturas nas pelotas fora da zona quente do forno não excederam 100^oC. O teor residual de flúor foi medido em amostras retiradas das duas zonas em estudo. Durante os testes a temperatura em estudo foi mantida constante, mas os fluxos de ar e de vapor sofreram algumas alterações. A temperatura máxima de queima foi de 1200^oC, e a taxa de aquecimento foi alterada para 10^oC/min, uma vez que no setor produtivo as taxas de aquecimento sempre são maiores que

5°C/min.

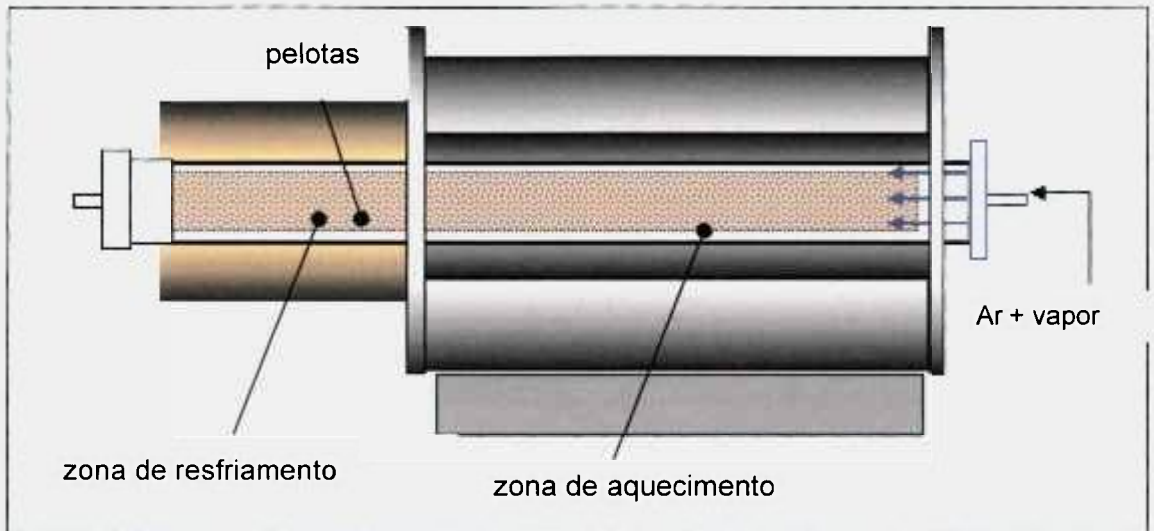


FIGURA 19 – Sistema de queima com gradiente de temperatura

Após os testes de queima foram retiradas amostras para análise de densidade, porosidade, fluoreto e perda ao fogo. Os resultados estão apresentados nas figura 20 e 21. Para efeito comparativo, temos a curva em azul (denominada forno mufla) onde apresenta a relação entre o teor de flúor e a abertura dos poros durante uma queima realizada ao ar com temperatura constante, aquecimento com taxa de 10°C/min e tempo de permanência de 2h.

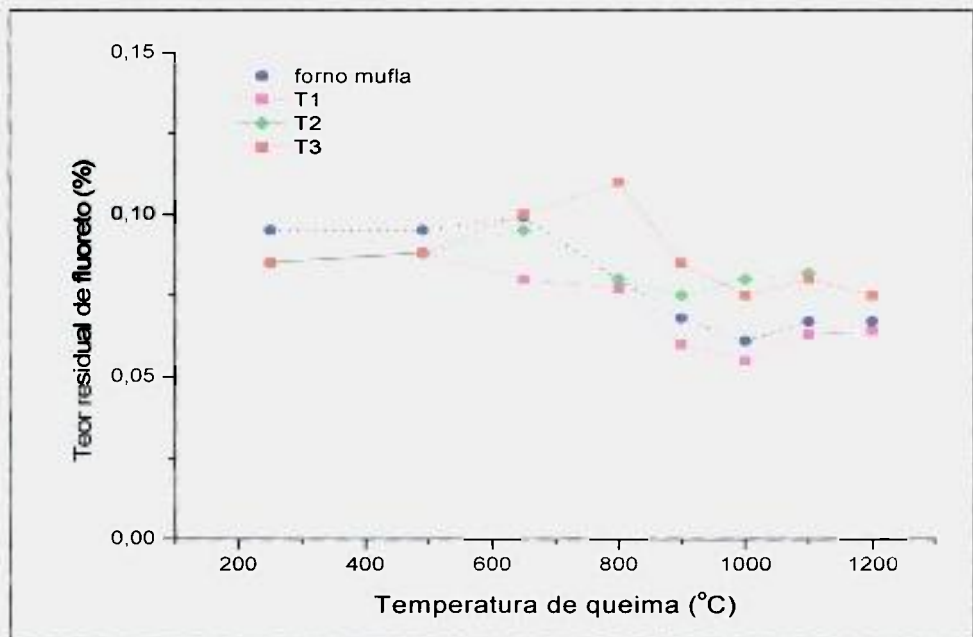


FIGURA 20 – Teste de queima com pelotas B. Teste T1: 10°C/min a 1100°C sem tempo de permanência (tubo fechado); T2 :10°C/min a 1100°C tempo 2 h (tubo fechado) e T3: 10°C/min a 1100°C tempo: 2 h (tubo aberto)

Nos testes utilizando-se o tubo fechado, a taxa de liberação de flúor foi sempre maior do que em tubo aberto, devido provavelmente à temperatura de equilíbrio, entre o forno e à amostra. É interessante considerar que todo ou parte do fluoreto liberado pelas pelotas em altas temperaturas pode ser reabsorvido pelas pelotas de argila numa faixa de temperatura inferior a 900°C.

Uma avaliação da quantidade de fluoreto obtida mostra que foi proveniente das zonas mais quentes, ressaltando que nenhum fluoreto surgiu do tubo. A absorção de fluoreto não está limitada somente à camada superficial das pelotas, o fluoreto penetra interiormente na parte central da pelota. Temos como exemplo uma pelota queimada cujo teor de flúor total consiste de 0,091% (teor inicial de 0,077%F e absorção de 0,014%), sendo que 0,109% estava presente nos 2mm da extremidade e 0,085% no caroço central. Devemos ressaltar que o aumento do teor de flúor na amostra queimada, em comparação à amostra verde, deve-se também ao fato da perda ao fogo que normalmente causa uma variação de massa.

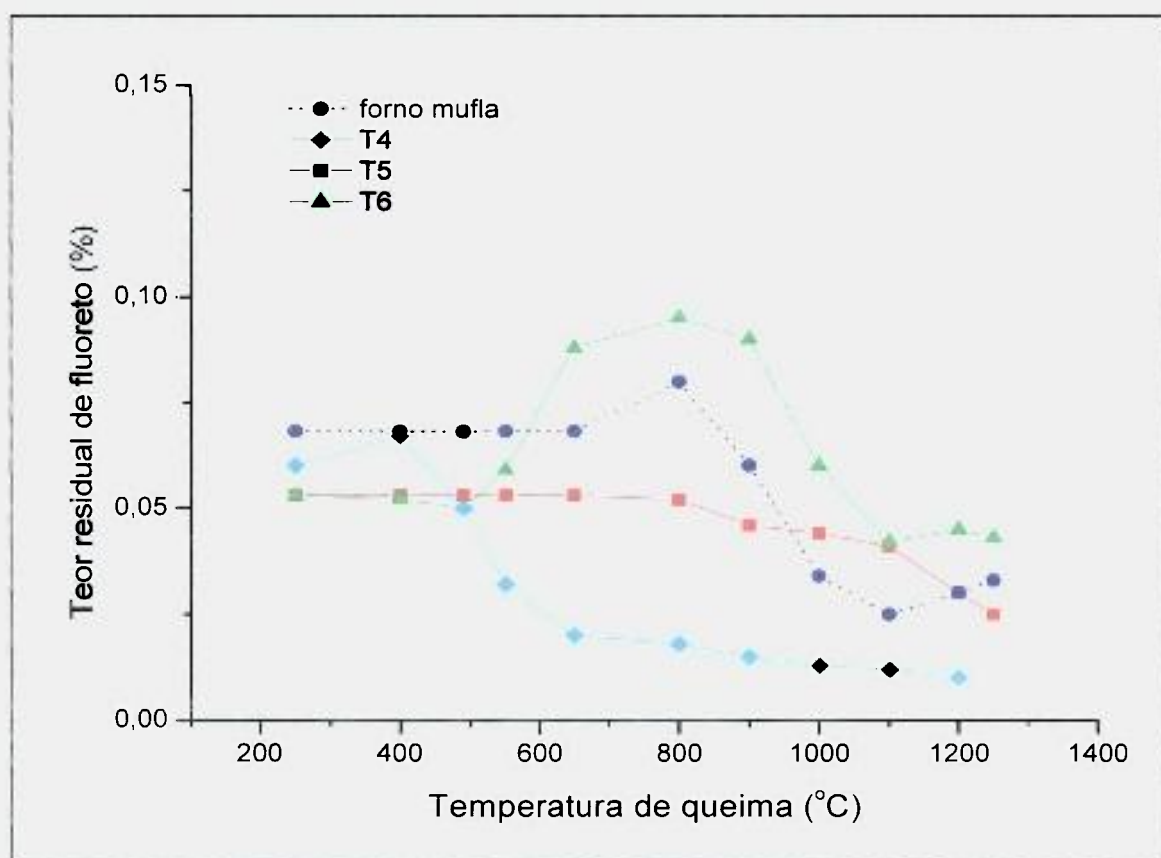


FIGURA 21 – Teste de queima com pelotas A. Teste T4 e T5 com taxa de 10°C/min a 1250°C com tempo de permanência de 3:30min, tubo aberto e tubo fechado, respectivamente. Teste T6: taxa 1°C/min a 1250°C sem tempo de permanência

Os resultados apresentados na FIG. 21, testes de queima com as pelotas A, contendo um alto teor de sílica (provavelmente na forma de quartzo) que sinteriza pouco em altas temperaturas, confirmam e suportam a evidência da liberação de fluoreto em fornos industriais. Fazendo-se uso de aquecimento lento, isto é, uma taxa de 1°C/min e comparando com uma taxa de aquecimento de pelo menos 10 vezes mais, ou seja, 10°C/min, obteve-se um baixo teor residual de fluoreto contido nas pelotas quando trabalhamos em uma faixa de temperatura máxima assim como a presença de flúor adicional em uma faixa de temperatura mais baixa na qual o fluoreto é absorvido pelas pelotas.

O aumento da vazão do fluxo de ar sobre as pelotas não produz mudanças significativas na emissão de fluoreto em temperaturas acima de 900°C. Somente em um único ensaio realizado em que se fez adição de ar comprimido e vapor d'água sobre as pelotas observou-se que o fluoreto foi totalmente liberado à temperatura de 1000°C, mas verificou-se que o vapor carregado de fluoreto ao passar por pelotas ainda não queimadas era absorvido por estas. Routschka, G. et al⁹⁸. e Kishi, J. et al.⁹⁹ demonstraram em diversas publicações que o efeito do vapor d'água na atmosfera do forno acelera a emissão de fluoreto. Evidentemente, devido ao processo de hidrofluoretação, ou seja, reação flúor e água.

Comparando-se a liberação de flúor durante a queima das pelotas A e B utilizando-se um forno mufla em temperaturas correspondentes (linha azul em ambas as figuras) constata-se uma forte dependência da evolução da porosidade aberta durante a queima. A redução de poros abertos foi particularmente observada na pelota B, enquanto nas pelotas A em razão do alto teor de quartzo a redução foi menos evidente. A literatura¹⁰⁰ apresenta diversos testes em que se queimaram argilas em outras atmosferas que não a atmosférica, tais como N₂ ou redutora, e o inchamento destas em temperaturas relativamente baixas acelerou a liberação de uma fase gasosa.

Depois da temperatura de vitrificação, observou-se um aumento na porosidade das pelotas, o que nos permitiu concluir que isso está também associado à emissão de fluoreto. Devemos considerar que esse fenômeno é influenciado tanto pela atmosfera de queima como pela natureza mineralógica da argila.

7.2.4. Testes sobre a emissão e adsorção de fluoreto

7.2.4.1. Efeito da adição de alcalinos terrosos

De acordo com a experiência adquirida pelas indústrias de cimento, azulejos

e tijolos, a emissão de fluoreto pode ser evitada parcial ou completamente pela formação de fluoreto de cálcio na carga de queima. Nesses produtos, entretanto, a concentração de CaO, comparada com argilas refratárias, é significativamente mais alta e a temperatura de queima, menor.

Adicionou-se a argila A, na forma líquida, hidróxido de cálcio e de bário na concentração de 0,5%, medida como óxido e sobre a argila seca. Depois de 24 horas de agitação, fazendo-se uso de um agitador rotatório, a argila líquida foi evaporada, seca e granulada. O pó foi submetido ao processo de pelletização obtendo-se pelotas com diâmetro aproximado de 15mm e foram queimadas em várias temperaturas. Os resultados mostraram que embora o teor mais alto de fluoreto tenha sido identificado nas amostras contendo aditivos de alcalinos terrosos em temperatura de queima a 800°C, em todos os casos a 1000°C o fluoreto já não estava presente. Na queima das pelotas queimadas a 1250°C, nenhuma diferença foi encontrada no conteúdo de fluoreto das amostras queimadas com ou sem CaO e BaO. Outro teste foi realizado, adicionando-se 0,4% de CaF₂ na argila e as pelotas foram queimadas em diversas temperaturas. Embora teoricamente, a temperatura de decomposição do CaF₂ seja 1250°C, observou-se que numa queima acima de 1100°C ocorre uma decomposição do CaF₂. Com os resultados obtidos, e em consonância com os dados obtidos na literatura^{101,102} pode-se concluir que o CaF₂ já presente, na temperatura acima de 1000°C, ou mesmo o CaF₂ formado em temperatura inferior, é decomposto durante a queima pela adição de quantidades de alcalinos terrosos nas argilas em teste. Por outro lado, segundo a literatura estudos usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura mostraram que em amostras queimadas em altas temperaturas, o CaF₂ deverá estar presente se existe presença de fluoreto na atmosfera do forno¹⁰³.

7.2.4.2. Influência da atmosfera de queima e da presença de carbono.

Foram necessários alguns testes adicionais para examinar outros aspectos referentes à emissão e absorção de fluoreto, tais como: comportamento de queima, material livre de umidade quando reaquecido em uma atmosfera livre de vapor, qual a faixa de temperatura e qual a quantidade possível para o fluoreto ser adsorvido pela argila. Foram realizados alguns testes utilizando-se pelotas provenientes de perda de outros testes de queima, assim como pó produzido dessas pelotas que foram reaquecidos a 900°C em atmosfera ambiente e sob oxigênio. Os resultados estão apresentados na TAB. 8.

A queima secundária de pelotas sem carbono, queimadas a 900°C, não

produziu a emissão de fluoreto. Entretanto, em pelotas com presença de carbono em que se obtém uma nova e grande superfície específica, o fluoreto foi emitido. Testes de queima em amostra seca e com fluxo de oxigênio indicaram que pequenas quantidades de vapor d'água já presentes na atmosfera (umidade do ar) favorecem a emissão de fluoreto. Quantidades significantes de fluoreto foram registradas em amostra moída e livre de atmosfera de vapor. Durante a queima de argilas pulverizadas ou argilas com uma granulometria muito fina, a emissão de fluoreto, dependendo do tipo de mineral presente nelas e como está ligado, inicia-se a 450°C, mas é registrada efetivamente a 700°C. A 1000°C a emissão já é completa. No caso de argila pulverizada, com tempo de queima convencional, não ocorre emissão significativa a 800°C.

TABELA 8 – Influência da forma e da atmosfera

Amostra	Temperatura (°C)	Forma amostra	Tratamento	Fluoreto (%) antes	Fluoreto (%) depois
Queima 1	150	Pó	900°C/30min, forno mufla	0,660	0,044
	700			0,088	0,038
	1050			0,070	0,070
Queima 2	1250	Pellets	900°C/30min, ar	0,069	0,062
			900°C/30min, O ₂ , não seco		0,062
			900°C/30min, O ₂ , seco		0,071
	1250	Pó	900°C/1h, ar	0,069	0,015
			900°C/1h, O ₂ , não seco		0,018
			900°C/1h, O ₂ , não seco		0,036
Argila + 0,4%CaF ₂	1250 3:30h	Pó	900°C/30min, tubo aberto	0,175	0,045
			900°C/30min, O ₂ , seco		0,083

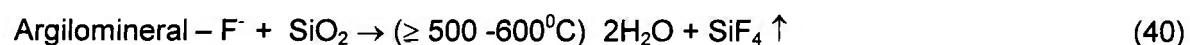
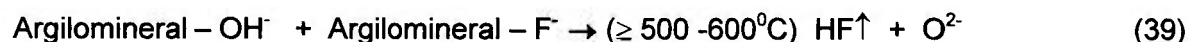
A emissão de fluoreto que ocorre abaixo de 800°C é atribuída à estrutura do composto de fluoreto e à influência da superfície. A emissão de fluoreto ocorre na faixa de 800-1000°C, ou seja, na faixa de alta porosidade. Depois de alcançada a temperatura de vitrificação da argila, o que equivale a uma porosidade aberta de menos de 10%, somente pequena quantidade de fluoreto é emitida, até mesmo quando se faz uso de tempo de queima longo.

As transformações dos argilominerais têm sido estudadas intensivamente por

métodos utilizando a difração de raios X, difração eletrônica, microscopia eletrônica, análises térmicas diferencial e gravimétrica, espectroscopia no infravermelho e outros métodos físicos. Exemplos dessa aplicação são os trabalhos de Holdridge¹⁰⁴; Palmonari e Cini¹⁰⁵; González-García¹⁰⁶. Dependendo dos argilominerais e dos minerais acessórios, a partir de temperaturas da ordem de 600^oC, alguns dos produtos dessas transformações podem começar a reagir quimicamente com os outros componentes presentes, formando novas fases cristalinas, amorfas ou não-cristalinas e vítreas, até a temperatura do patamar de queima.

Provavelmente nesse estudo a emissão de fluoreto tem como consequência a decomposição e desidroxilação dos minerais. Embora os argilominerais tenham uma composição mineralógica complexa, foi observado em quase todos os testes que a emissão de fluoreto ocorreu próxima a 800^oC.

O processo de emissão de fluoreto pode ser interpretado pelas reações seguintes (El-Attar et al.)¹⁰⁷:



7.3. Desenvolvimento do Adsorvedor

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^o, 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 aumentar 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 (CALcário de Conchas) subseqüentemente o ligante (ES) e a quantidade adicionada (1%).

Fazendo-se uso do cimento Portland, no momento em que as pelotas alcançaram o tamanho desejado deixou-se durante um tempo adicional para melhorar a esfericidade e uniformidade. Durante esse tempo a superfície das pelotas foi mantida úmida borrifando água ocasionalmente. As pelotas de tamanho uniforme foram separadas e retornaram ao pelotizador girando com velocidade constante, uma quantidade de cimento foi adicionada gradualmente, borrifando água.

Foram realizados alguns testes usando cimento pré-misturado ao calcário, com um pouco de aglutinante líquido, X3, para aumentar a porosidade do cimento após as pelotas terem sido aquecidas à temperatura de uso.

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 100°C. Nas pelotas cobertas com uma mistura de cimento e calcário, omitiu-se a etapa de secagem ao ar em temperatura ambiente entretanto o tempo de cura foi mantido. As pelotas após a cura foram analisadas quanto a sua resistência à compressão mecânica e à capacidade de adsorção de HF. Para estabelecer uma linha de base de comparação procedeu-se a diversas bateladas de pelotas com as características do adsorvente, para determinar a resistência à compressão e a capacidade de adsorção do material obtido, cujos resultados estão apresentados na TAB. 9, com uma confiabilidade de análise de 95%.

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 150°C. 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.

TABELA 9 - Resistência à compressão e capacidade de adsorção das pelotas de calcário marítimo

Identificação material	Diâmetro-pelotas (mm)	Força / diâmetro (N/mm)			Ganho de * massa (%)
		cura	calcinada	seca	
CALC - ES70 1	7,12	-	12 ± 2	10 ± 2	18,1
CALC - X3	7,12	-	8 ± 2	5 ± 2	5,86
CALC - X3A	7,12	-	4 ± 2	4 ± 2	4,54
CALC - CP I	7,12	20 ± 6	10 ± 5	5 ± 2	4,84
CALC - CP III	7,12	45 ± 9	25 ± 6	8 ± 4	3,37

Na presença de 1,1% de HF a 200°C por 1 hora

O ganho de peso indicado na TAB. 9 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, com tamanho médio de 7,1mm de diâmetro, sob condições semelhantes. Depois de tratadas sob nitrogênio por um período de 1 hora, as pelotas foram reagidas com HF 1,1% a uma temperatura de 200°C por 1 hora. Os resultados estão apresentados na FIG. 22.

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. As principais características físico-químicas do ES 70 estão apresentadas na TAB.10.

O adsorvedor CALC ES 70-1 foi obtido utilizando-se a técnica de aglomeração por pelletização bem como, fazendo-se uso de um pelletizador do tipo prato com diâmetro de 40cm, ângulo na ordem de 35-50°, velocidade de 1000rpm, umidade

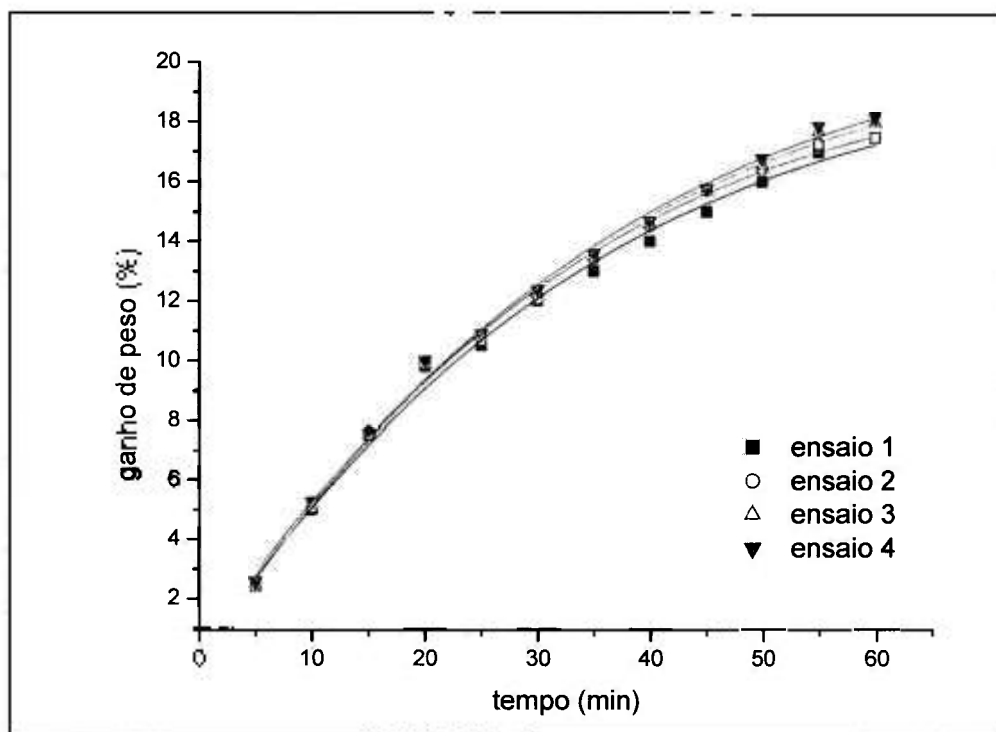


FIGURA 22 – Teste de adsorção de HF em CALC ES70-1 em condições semelhantes. HF 1,1% e temperatura de 200°C por 1 hora.

TABELA 10 - Características físico-químicas do ligofor ES 70

Aspecto	Pó granulado de coloração levemente amarelada
Umidade (%)	11-15
pH	6,5 –7,5
Solubilidade	Total em água
DBO	46 mg O ₂ /100mg Ligofor
DQO	97 mg O ₂ /100mg Ligofor
Viscosidade (Pa.S)	282 - 296

de 12% e ligante ES 70 a 1%. A formação das pelotas ocorreu entre 6 e 9 minutos. O tempo total de pelletização foi determinado após 20 minutos de forma homogênea e com uma faixa granulométrica muito estreita, cerca de 81%.

7.3.1. Caracterização do adsorvedor CALC ES70-1

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.11.

TABELA 11 – 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

A distribuição dos poros nas pelotas de CALC ES70-1 foi determinada e o histograma apresentado na FIG. 23. O histograma mostra três faixas correspondendo aos espaços entre as partículas (> 5μm), poros intergranular (30nm a 5μm) e poros intragranular (< 30nm).

Na FIG. 24 apresentamos um difratograma típico do adsorvedor CALC ES 70-1, que apresenta picos característicos de carbonato de cálcio. O CALC ES70 -1 produzido apresenta-se na forma de pelotas mais ou menos esféricas 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. 25.

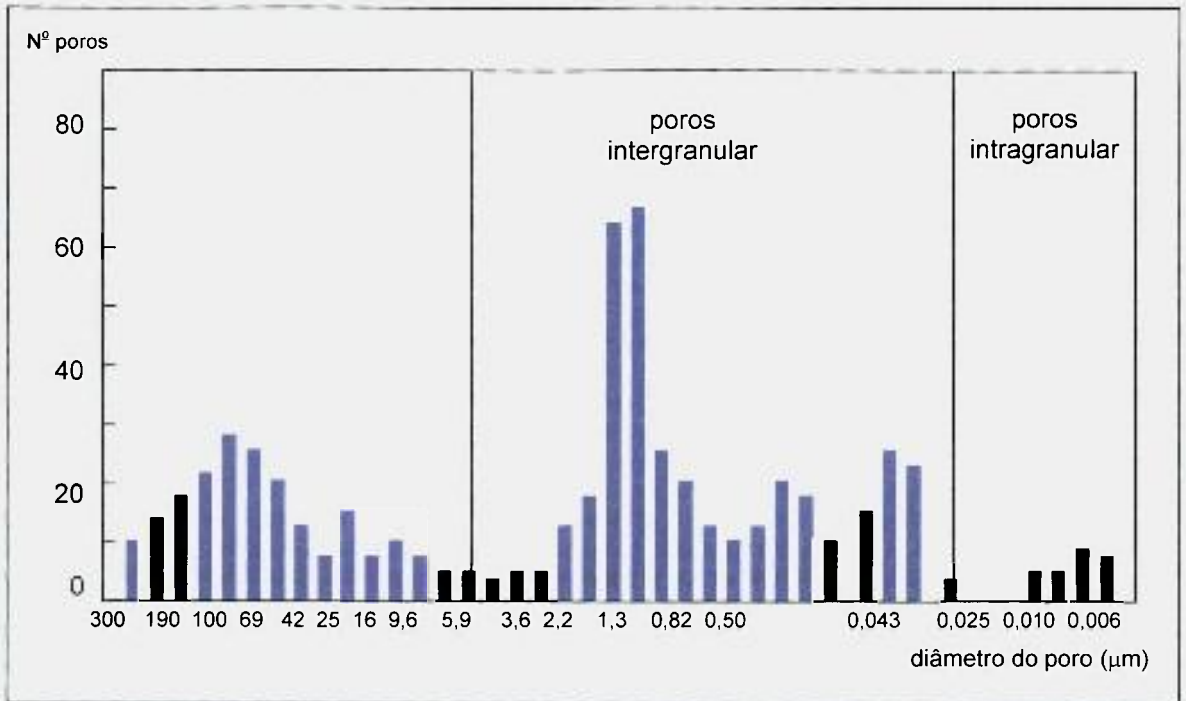


FIGURA 23 – Distribuição dos poros no CALC ES 70 -1

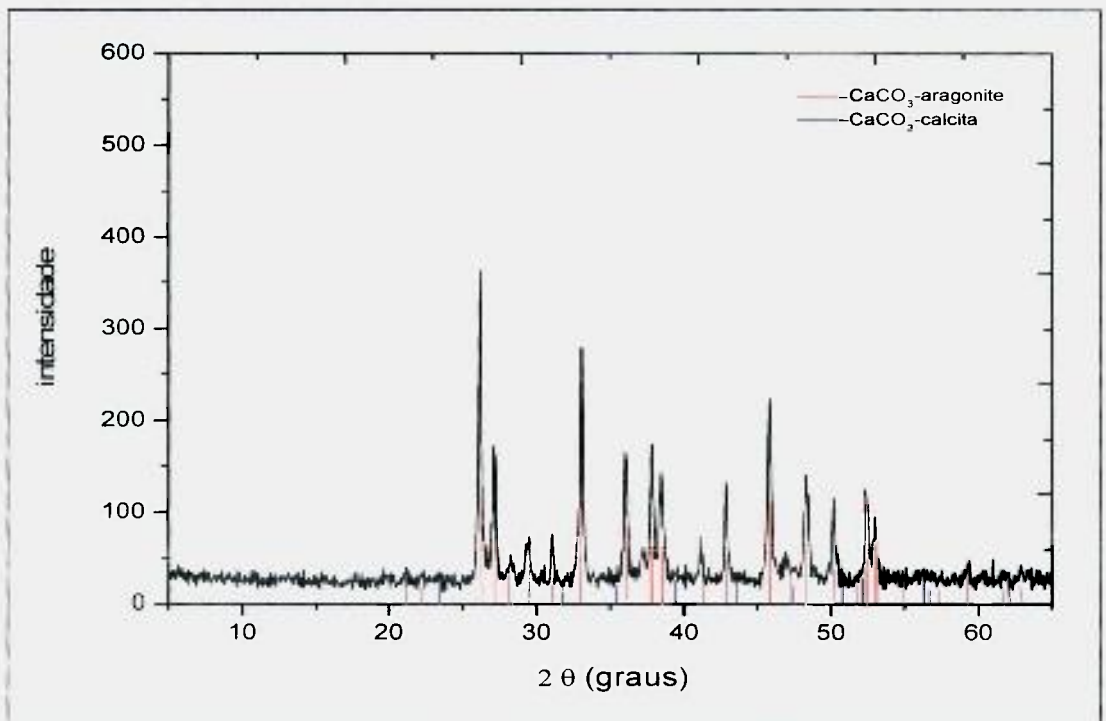


FIGURA 24 - Difratoograma de raios X do adsorvedor CALC ES 70 -1 obtido pela técnica de aglomeração por pelotização

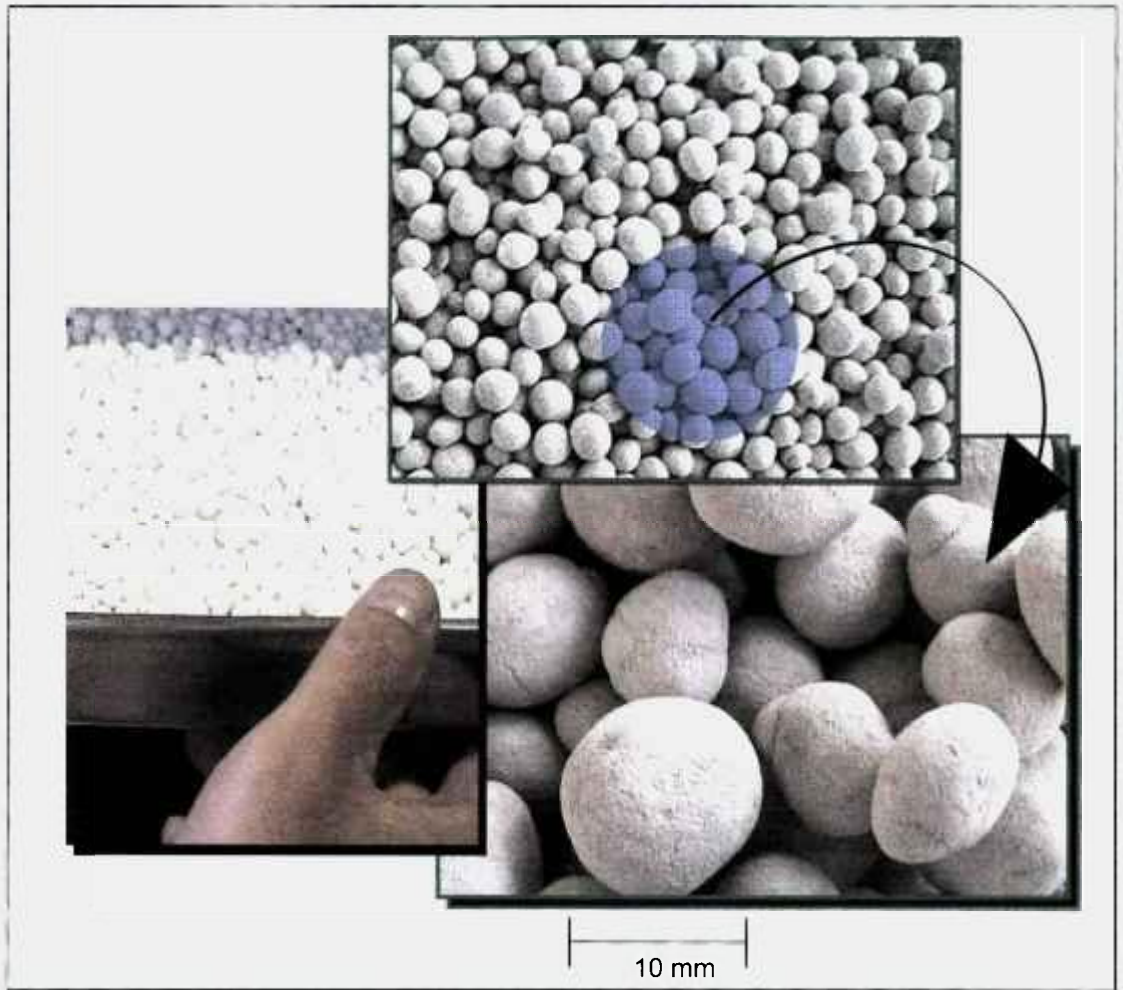


FIGURA 25 – Ilustração do adsorvedor CALC ES70 -1

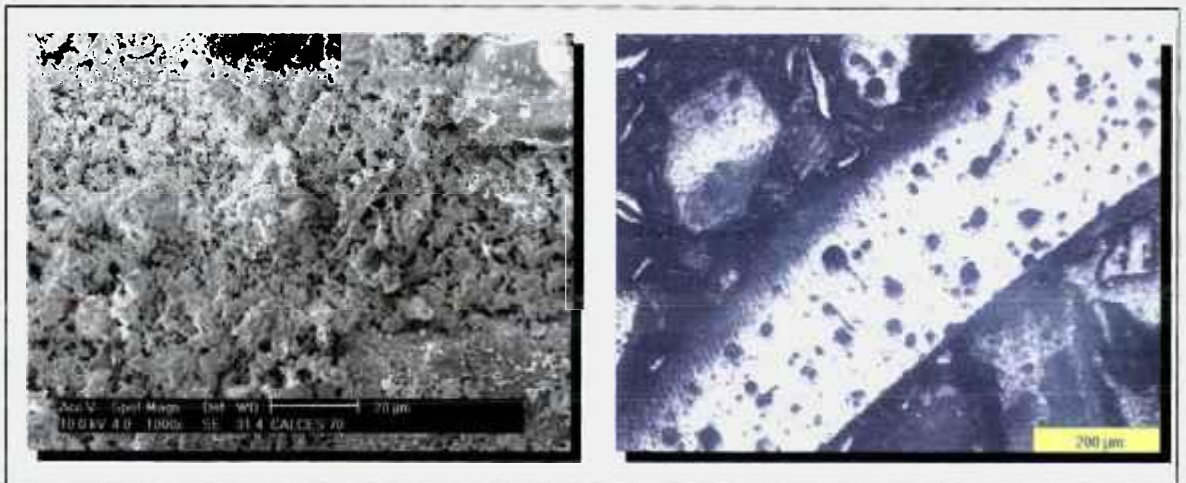


FIGURA 26 - Micrografia eletrônica de varredura e micrografia óptica do adsorvedor CALC ES 70-1

7.4. Estudos de Adsorção

A seguir são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção do flúor pelo adsorvedor CAL ES70-1, à base de cálcio. Entre as etapas de uma reação gás-sólido é importante se determinar a mais lenta, ou seja, a etapa controladora do processo.

Os ensaios de fluoretação foram realizados com o objetivo de estudar a influência da vazão da 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.

A discussão dos resultados foi baseada no efeito individual de cada uma das variáveis selecionadas para o estudo. Tais variáveis foram:

- vazão do gás reagente;
- diluição do gás reagente;
- temperatura de fluoretação;
- granulometria das pelotas;
- altura do leito.

7.4.1 . Efeito da vazão do gás reagente

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.

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.

Foram realizados ensaios variando a vazão total do gás reagente, HF puro.

Na FIG. 27 apresentamos os dados obtidos, em que se observou 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 $7\text{Nm}^3/\text{Kg}$ de massa com um teor médio de 0,1% de HF. Portanto, isso corresponde a 7L de HF/Kg massa.

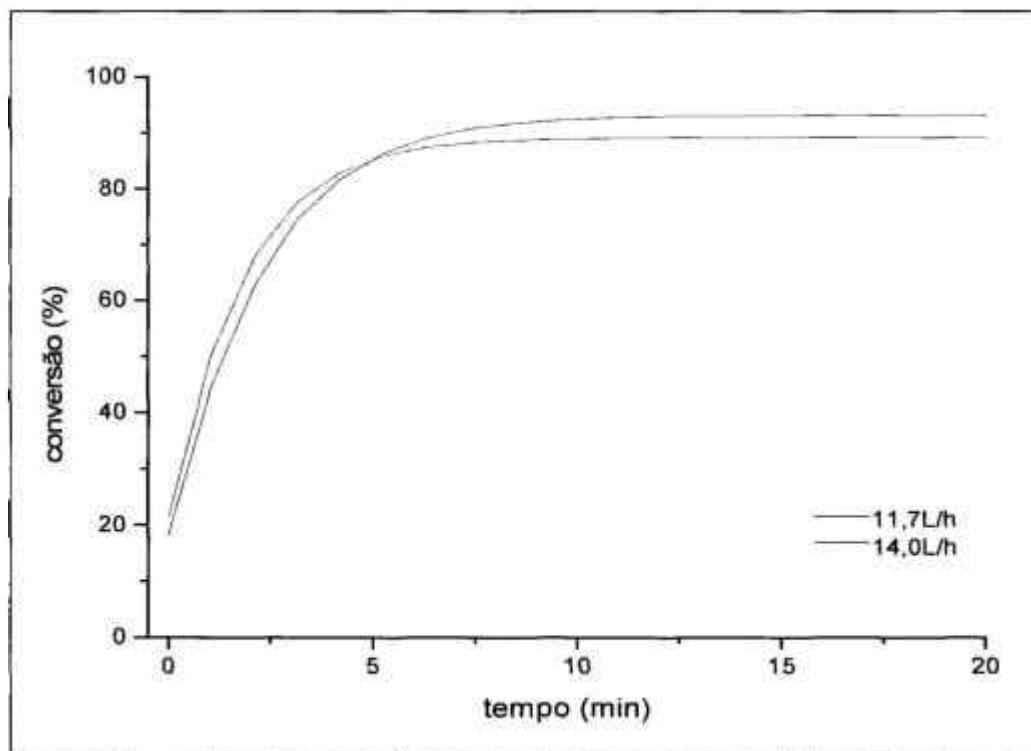


FIGURA 27– Influência da vazão do gás na taxa de conversão para pelotas de diâmetro de 7,1mm (Temperatura de 300°C e HF 14%)

7.4.2. Influência da diluição do gás reagente

Para determinar a ordem da reação cinética em relação ao gás reagente, alguns ensaios foram realizados, variando a fração molar de HF de 3 a 50% usando nitrogênio como agente diluidor para uma vazão constante de 12L/h. Na FIG. 28 apresentamos a influência da diluição nas curvas de conversão. Podemos observar 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.

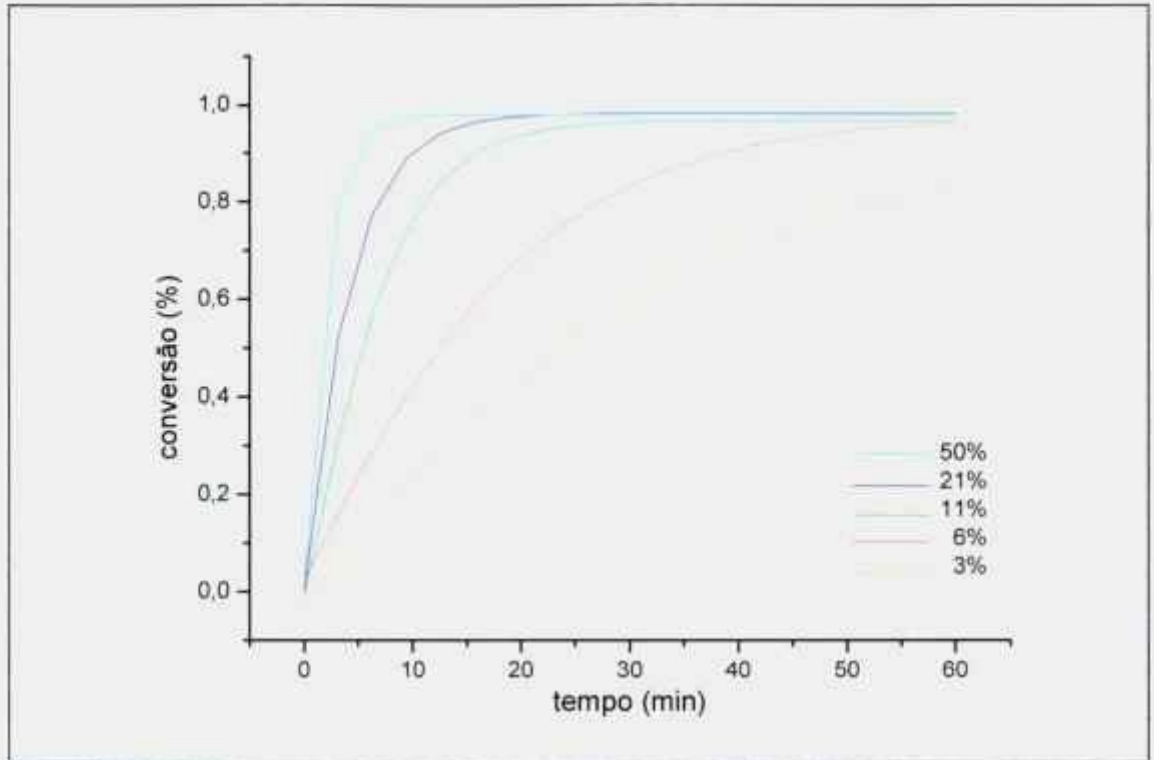


FIGURA 28 - Influência da fração do gás HF para pelotas de diâmetro de 7,1mm (Temperatura de 300°C)

A taxa por unidade de reação da área de superfície de uma reação química heterogênea é normalmente expressa como:

$$\mathfrak{R} = kC_A^n \quad (42)$$

Onde: k é a taxa constante e n é a ordem da reação em relação ao gás reagente A. Para uma reação de primeira ordem temos:

$$\frac{dX}{dt} \propto C_{AO} \text{ ou } y_{AO} \quad (43)$$

onde dX/dt é a taxa de reação aparente ou total e y_{AO} a fração molar de A no volume do gás.

Na FIG. 29 apresentamos dois graus de conversão, $x = 0$ e $x = 0,6$, mostrando que essa relação é efetivamente obedecida. A ordem da reação em relação ao ácido fluorídrico é igual a um.

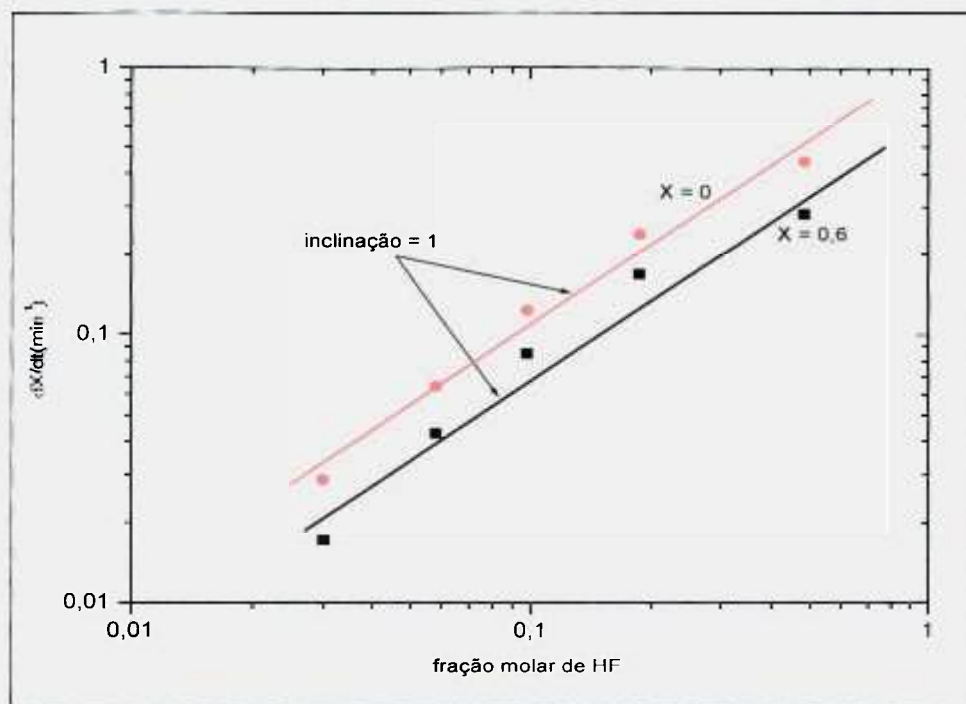


FIGURA 29 - Determinação da ordem da reação química em relação ao HF.

7.4.3. Influência da temperatura

A influência da temperatura sobre a cinética da reação é normalmente detectada a partir da “equação de Arrhenius”, a qual contribui na indicação do possível mecanismo controlador da reação pelo cálculo da energia de ativação da reação. Essa energia de ativação é definida como a energia para que os reagentes alcancem os estados intermediários instáveis, formando os chamados complexos ativados, que geram espontaneamente os produtos finais da reação.

Os ensaios foram realizados nas faixas de temperaturas de 70°C-600°C e em amostras com diâmetro de 7,1mm. Como a temperatura caracteriza-se como uma das variáveis mais importantes no que tange à elucidação e definição de mecanismos de cinética da reação de fluoretação, a sua influência será apreciada em condições experimentais mais detalhadas. Foram determinados k , $D_{e,p}$, $D_{e,g}$ para cada ensaio realizado em diferentes temperaturas. Onde k , $D_{e,p}$, $D_{e,g}$ consiste da constante de velocidade da reação química (m/s), coeficiente de difusão efetiva de “A” entre as partículas de uma pelota (m²/s) e coeficiente de difusão efetiva de “A” dentro das partículas de uma pelota (m²/s), respectivamente. A TAB. 12 apresenta os resultados obtidos associados com os valores σ_p^2 e σ_g^2 . O valor zero para σ_g^2 indica que a difusão intragranular não é um mecanismo controlador da reação.

TABELA 12 – Parâmetros cinéticos em função da temperatura. 10% HF

Temperatura (°C)	k (m/s)	$D_{e,p}$ (m ² /s)	σ_p^2	$D_{e,g}$ (m ² /s)	σ_g^2
70	$1,21 \times 10^{-5}$	∞	0	∞	0
100	$2,49 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-6}$	0,20	$1,44 \times 10^{-11}$	0,16
200	$3,19 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-6}$	0,43	∞	0
300	$5,04 \times 10^{-5}$	$5,51 \times 10^{-6}$	0,58	∞	0
350	$4,63 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-6}$	0,47	∞	0
400	$5,67 \times 10^{-5}$	$8,11 \times 10^{-6}$	0,44	∞	0
600	$4,84 \times 10^{-5}$	$6,91 \times 10^{-6}$	0,44	∞	0

Neste trabalho não foi realizado um estudo detalhado referente ao processo de difusão, procedeu-se apenas à avaliação superficial, conforme apresentado na FIG. 30. 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.

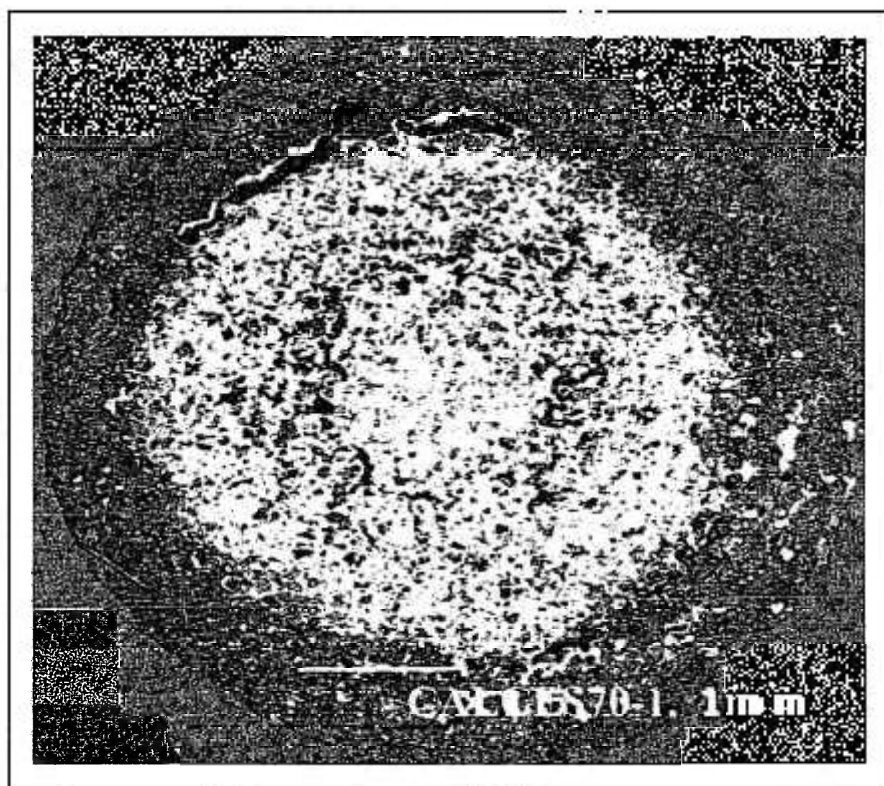


FIGURA 30 – Micrografia para análise superficial da pelota CALCES70-1R

7.4.3.1. Constante de reação

A constante da velocidade da reação k varia com a temperatura. Essa variação é verificada pela Lei de Arrhenius, como segue:

$$K = k_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (44)$$

Na FIG. 31 apresentamos k versus $1/T$. Na reta k_0 corresponde a $5,88 \times 10^{-3} \text{m/s}$ e $E_a = 25 \times 10^3 \text{ J/mol}$.

Com um coeficiente de regressão mínimo de 0,95, E_a entre 21 e 29kJ/mol e, conseqüentemente, k_0 entre $2,56 \times 10^{-3}$ e $13,47 \times 10^{-3} \text{m/s}$. O ponto para temperatura mais alta (600°C) faz parte da reta e foi considerado na regressão.

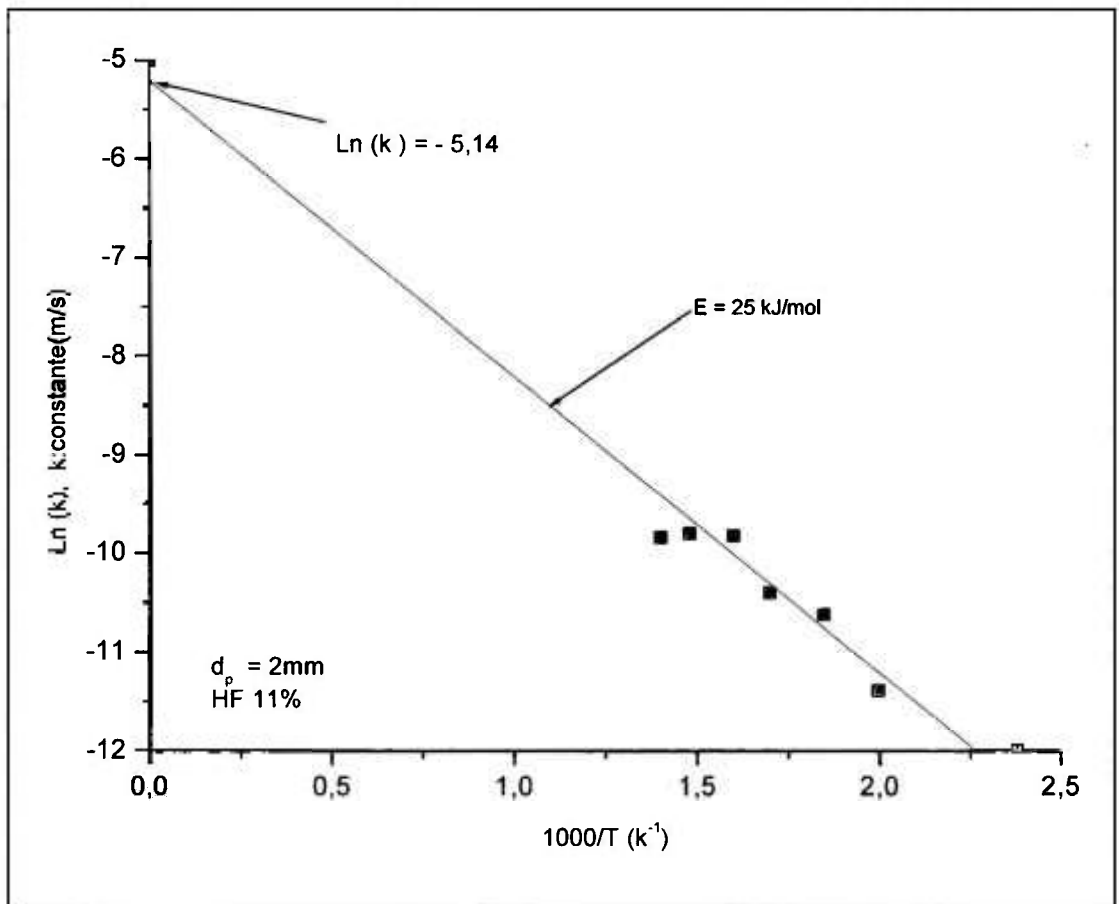


FIGURA 31 – Efeito da temperatura sobre a constante da velocidade de reação

Duas hipóteses podem ser consideradas: a ocorrência de sinterização, entretanto pode ser descartada ao se discutir uma difusão intragranular, ou, a segunda

hipótese e talvez a mais provável, que consiste na influência do equilíbrio e uma reação inversa a essa temperatura alta. A energia de ativação muito baixa, da ordem de 25 kJ/mol, é semelhante aos valores publicados na literatura.

7.4.3.2. Influência do tamanho das pelotas

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. Numa etapa química controladora, em que a reação é controlada pela substituição de um encolhimento em redor do núcleo da partícula, o tempo para uma completa conversão é proporcional ao diâmetro do grão e independe do tamanho da pelota. Em um regime de difusão intergranular, em que a reação é controlada pela difusão dos gases entre as partículas que compõem as pelotas, o tempo para completa conversão é proporcional à área do diâmetro da pelota e independe do tamanho das partículas, equação (43). Podemos considerar um regime intermediário, $t_x = 1 \propto d_p^\alpha$ e $t_x = 1 \propto d_p^\beta$, onde α e β dependem de σ_p^2 , com $0 < \alpha < 2$ e $0 < \beta < 1$.

TABELA 13 - Diferentes regimes cinéticos (em relação a σ_p^2) de acordo com Szekely et al.⁷⁵

$\sigma_p^2 < 0,1$	Químico
$0,1 < \sigma_p^2 < 1$	Reação química-regime intermediário predominante
$1 < \sigma_p^2 < 10$	Difusão-regime intermediário predominante
$\sigma_p^2 > 10$	Regime difusional

Na FIG. 32 apresentamos a influência do tempo de conversão versus o diâmetro das pelotas, utilizando as coordenadas log-log. Observou-se que a inclinação da curva aumenta com o tamanho da pelota. Para pelotas com tamanho menor, a curva tende a zero, indicando uma aproximação para as condições de regime químico.

Quando o diâmetro de pelota diminui de 15mm para 5mm, a cinética altera de um regime predominantemente difusional intermediário ($\sigma_p^2 > 1$) para um regime químico ($\sigma_p^2 < 1$). Essa mudança de regime é acompanhada por uma redução significativa do tempo de reação $t_x = 0,9$, reduzindo de 1000 para 400s. Num processo industrial de

conversão de CaCO_3 , é desejável usar pelotas menor do que 10mm de diâmetro. O valor ótimo provavelmente está entre 5 e 8mm. Abaixo de 5mm, não há nenhum ponto onde o diâmetro da pelota decresça, desde que a reação já esteja num regime químico onde diâmetro de pelota não tem nenhuma influência.

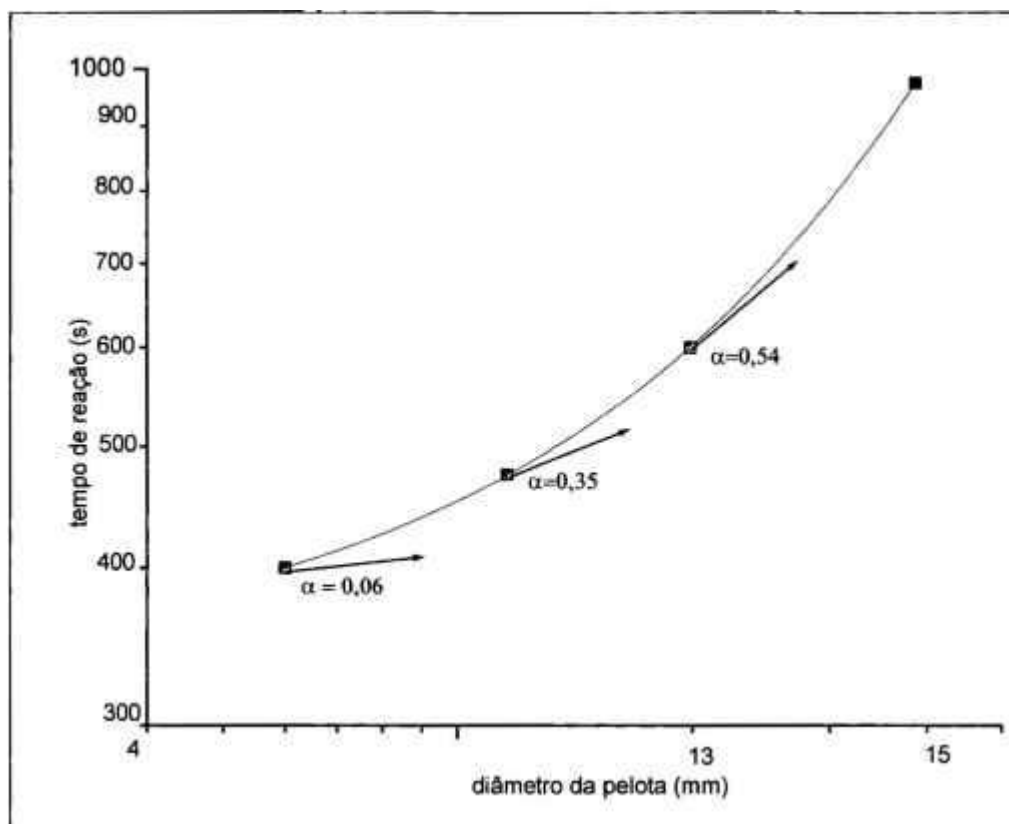


FIGURA 32 - Influência do diâmetro da pelota versus o tempo necessário para uma conversão de 90%

Não foi possível realizar um estudo referente ao efeito do tamanho das partículas pois tal parâmetro foi fixado pelo fornecedor do calcário de conchas, visto que o enfoque do trabalho era a obtenção de um adsorvedor de baixo custo.

7.5. Caracterização do Adsorvedor CALC ES70-1 após Adsorção

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. 33, 34 e 35, respectivamente.

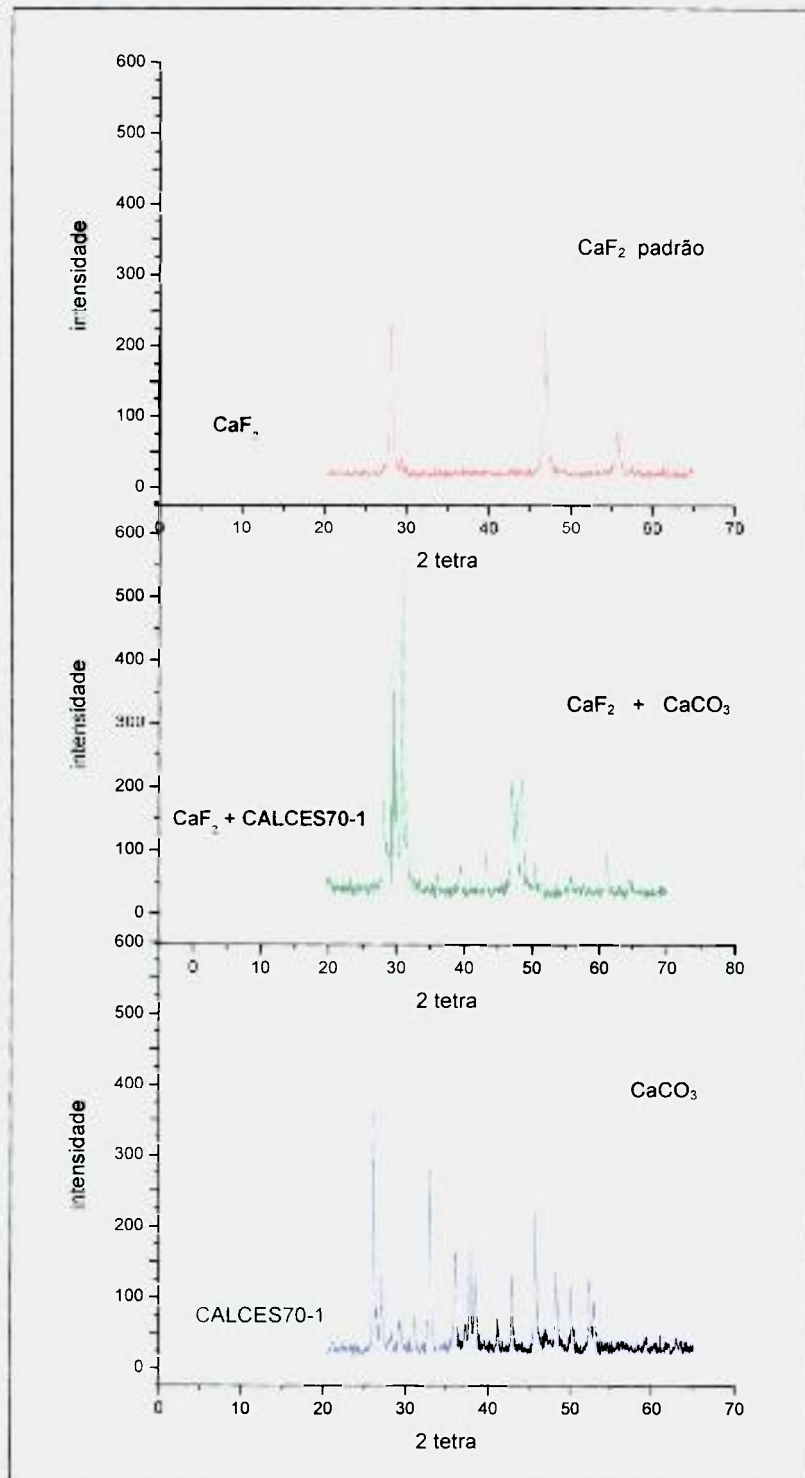


FIGURA 33 - Difratomogramas comparativos do CALC ES 70-1 e do CALCES 70-1R

Por meio da técnica de difração de raios X foi possível caracterizar as amostras de CALC ES 70-1 como CaCO_3 e a de CALC ES 70-1R, após ensaio de adsorção, como CaF_2 e CaCO_3 .

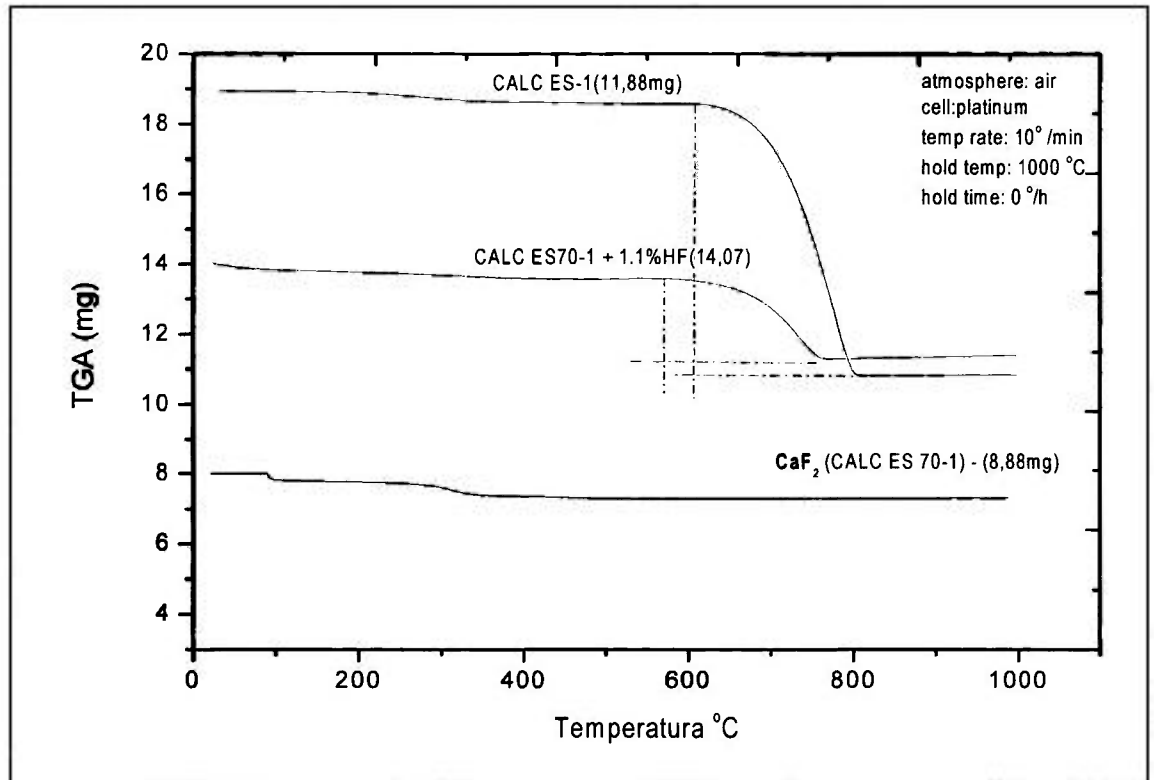


FIGURA 34 – Análise térmica comparativa do CALCES 70-1 e do CALCES 70-1R

Com base na análise térmica realizou-se um estudo comparativo do comportamento térmico do CALC ES70-1 e CAL ES70-1R, em três etapas distintas, ou seja, o CALC ES 70-1 antes dos testes de adsorção (linha azul), teste de conversão de 60% do CALC ES70-1 (linha vermelha) e teste de conversão de 90% do CALC ES70-1 (linha preta). Observou-se que após a conversão de 90% do CALC ES70-1 o comportamento térmico do CALC ES70-1R apresentou-se estável indicando uma perda de massa entre 120 e 250°C, provavelmente ocasionado pela liberação da água ou fluoreto livre residual na pelota.

Os aspectos superficiais da amostra CALC ES 70-1R apresenta-se diferente em relação à amostra CALC ES 70-1. A CALC ES 70-1 apresenta-se granulosa e porosa, como anteriormente visto, FIG.26, enquanto que a amostra CALC ES 70-1R apresenta-se mais densa.

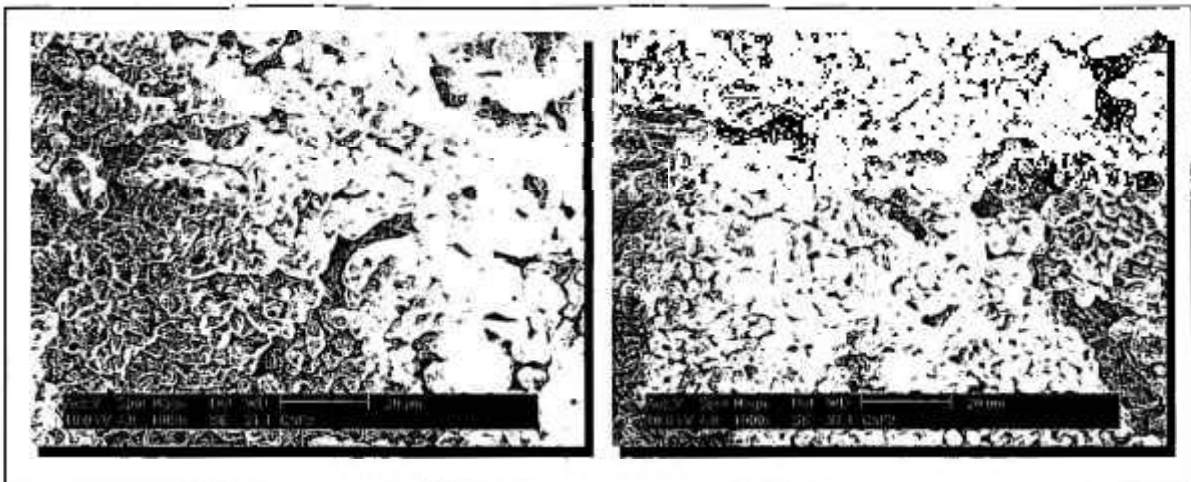


FIGURA 35 – Microscopia eletrônica de varredura do CALC ES 70-1R (CaF₂)

7.6. Utilização do Adsorvedor após o Processo de Fluoretação

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 NBR10.004¹⁰⁸, resultando em um resíduo Classe III, portanto sendo possível a disposição em aterros não controlados.

De acordo com os testes realizados pelo Institute Industrial Water Supplies and Clean Air Cologne, Alemanha, esse 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.

A inconveniência dessa aplicação consiste na utilização de quantidades reduzidas para cada aplicação, assim como períodos longos entre aplicações, sendo portanto necessário um armazenamento intermediário.

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 argilas, A e B (composição no capítulo 6) e argila C com alto teor de flúor, 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 . Na TAB. 14 apresentamos os resultados de incorporação do produto gerado, CALC ES70-1R, e o teor de fluoreto liberado. O fluoréto residual foi analisado nas amostras após a queima.

TABELA 14 – Influência da incorporação do CALCES-70-1R ($\text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3$) na liberação de fluoreto

Composição	Teor de Fluoreto (%)		
	Argila A	Argila B	Argila C
Argila antes da queima	0,050	0,070	0,175
Argila após a queima	0,020	0,030	0,092
Argila + 1% CALCES70-1R	0,43	0,44	0,48
Argila + 2% CALCES70-1R	0,84	0,83	0,88
Argila + 5% CALCES70-1R	2,04	2,04	2,08
Argila + 10% CALCES70-1R	4,04	4,03	4,09
Argila + 15% CALCES70-1R	6,04	5,99	6,10

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.



Neste capítulo estão apresentados 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);
- Teores típicos de flúor nos minerais utilizados nos pólos cerâmicos de Santa Catarina e de São Paulo oscilam entre 124 ± 9 e $3387 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$ com uma média de $750 \mu\text{g.g}^{-1}$;
- Em função do tipo de argila e do ciclo de queima, a emissão de fluoreto inicia-se a temperaturas acima dos $500\text{-}800^\circ\text{C}$, 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:



- 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
 * função do tipo de massa

- A obtenção do adsorvedor CALC ES70-1 se dá mediante processamento mecânico muito simples utilizando-se a técnica de pelotização;
- Todas as matérias-primas utilizadas na obtenção do CALC ES70-1 são de origem nacional: calcário calcítico da empresa Cysy Mineração Ltda. e um ligante orgânico denominado comercialmente de Ligofor da empresa Agaesse Ltda.;
- O material que apresentou melhor eficiência de adsorção foi o CaCO_3 , entre o CaO e Ca(OH)_2 ;
- Com o uso do CALC ES70-1 podemos depreender que foi estudado científica e tecnologicamente um sorvente para reter o flúor atmosférico, em temperaturas de 70 a 600°C, à base de cálcio, de baixo custo;
- O produto de reação do CALC ES 70-1 após a reação com HF, denominado

CALC ES 70-1R, consiste principalmente de CaF_2 e CaCO_3 . A porcentagem de conversão $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaF}_2$ foi da ordem de 90% em pelotas de 7,1mm de diâmetro;

- O CALC ES70-1R obtido apresenta-se numa forma sólida, seco e estável, podendo ser utilizado como um agente condicionador de solos ou retornar ao processo de fabricação de revestimentos cerâmicos de parede, azulejos com baixa liberação de flúor;
 - O Modelo "Grainy Pellet Model"-GPM é muito bem adaptado para a reação de fluoretação do CaCO_3 ;
 - Num processo industrial de conversão do CaCO_3 , é desejável usar pelotas menor do que 10mm de diâmetro. O valor ótimo, resultante dos estudos deste trabalho, indicam pelotas de 5 a 8mm de diâmetro. Abaixo de 5mm, o tempo necessário para uma conversão de 90% torna-se constante, e com o decréscimo do diâmetro da pelota reduz-se a massa de CaCO_3 ;
 - A reação de fluoretação do CaCO_3 consiste de uma reação de primeira ordem em relação ao HF, independentemente do grau de conversão;
 - A constante de velocidade da reação varia com a temperatura numa faixa de 70 a 600°C, de acordo com a Lei de Arrhenius, com energia de ativação na ordem de 25kJ/mol, e frequência de $5,88 \times 10^{-3}$ m/s. A energia de ativação é baixa, sendo semelhante aos valores publicados na literatura;
 - Os ensaios em que foi variada a vazão total do gás reagente, indicaram que uma vazão de 12L de HF puro/h resulta em um fator de conversão de 90%. No setor produtivo, espera-se uma vazão máxima de HF nos gases de saída do forno de queima, da ordem de 5 a 7L de HF puro/h;
 - 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.

Uma possível sugestão para trabalhos futuros, seria a implantação de uma unidade experimental junto a uma indústria de revestimento cerâmico visando fundamentar alguns parâmetros observados no presente trabalho, tais como:

- Tamanho das pelotas;
- Taxa de conversão do $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaF}_2$;
- Eficiência de retenção do flúor no filtro com sorvente sólido;
- Reaproveitamento do CALC ES70-1R na massa cerâmica monoporosa;

Atualmente, está sendo estudada esta possibilidade junto a uma empresa fabricante de filtros úmidos conjuntamente com uma empresa de revestimento cerâmico do estado de São Paulo baseando-se no esquema apresentado de forma ilustrativa na FIG. 36.

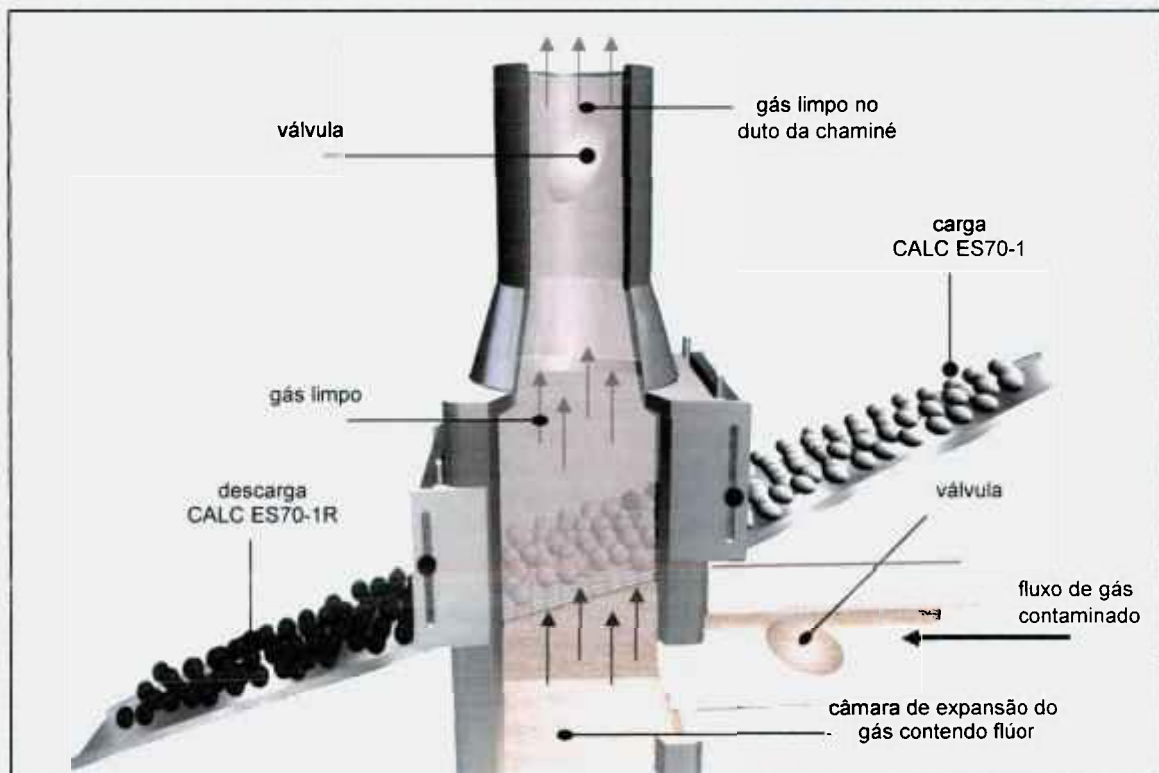


FIGURA 36 - Desenho esquemático de um filtro de retenção de gases fluoretados utilizando o CALC ES70-1

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOLLMEIER, H. Emission control in brick and tile industry. *Ziegelindustrie International*, v.10, p. 516-530, 1986.
2. LORENZINI, G. Fluoruri atmosferici: effetti fitossici e possibilità di rilevamento biologico. *Laterizi, cotto e terracotte: impatto ambientale*, p. 65-72, 1991.
3. MÜLLER, W. Problems of clean air maintenance in the brick and tile industry of the new Federal German Regions – a stocktaking and survey of future prospects. *Ziegelindustrie International*, v. 7, p. 346-351, 1991.
4. BROGSTRIET, S. W., *Ceramics Bull. American Soc.*, v. 37, p. 510, 1958.
5. SANTOS, M. H. O. **Caracterização das rochas sedimentares da formação Irati e seus produtos intempéricos para utilização como aditivo no pólo cerâmico de Santa Gertrudes**. 1998. Dissertação (Mestrado)–Instituto de Geociências e Ciências Exatas, São Paulo.
6. REIS, M. J. L. Gerenciamento ambiental – um fator de sobrevivência para as empresas. In CONGRESSO DE GESTÃO EMPRESARIAL DO MEIO AMBIENTE, 14-16 agosto, 1996, São Paulo.
7. ANFARCER. Coordenação César Gomes Júnior. Desenvolvido pela Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Apresenta texto sobre Brasil. Disponível em : <<http://www.anfacer.org.br>> Acesso em: 27 nov. 2003.
8. 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 Tecnología Cerámica: AICE., 1997.
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, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica: AICE, 1992.
10. GASCH, G. M.; GIMENO, E. M.; BUSANI, G.; NAVARRO, F. J. L. **Depuración de los gases de combustión en la Industria Cerámica**. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica: AICE, 2001.
11. JONGE, L. S. *Atmospheric pollution by the brick and tile industry*. *Ziegelindustrie International*, v. 39 (10), p. 531-540, 1986.
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. VOGEL, H. *Reduction of pollution by changes to the kiln and by flue gas cleaning*. *Ziegelindustrie International*, n. 41, p. 33-36. 1988.
14. 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
15. FIRST, M. W. A brief history of the air cleaning conferences. *Filtration & Separation*, v. 35, n. 5, 1995.
 16. GOLESWORTHLY, T. Flue gas cleaning in a global market: a UK perspective. *Filtration & Separation*, v. 36, n. 8, p. 32-33, 1999.
 17. GOLESWORTHLY, T. A Review of industrial flue gas cleaning. *Filtration & Separation*, v. 32, n. 4, p. 24-26, 1999.
 18. GOLESWORTHLY, T. A Review of industrial flue gas cleaning (2). *Filtration & Separation*, v. 35, n. 4, p. 24-27, 1999.
 19. GOLESWORTHLY, T. A Review of industrial flue gas cleaning (3). *Filtration & Separation*, v. 36, n. 6, p. 16-19, 1999.
 20. STARTIN, A.; ELLIOTT, G. Treating industrial hot gases with ceramic filters, *Filtration & Separation*, v. 39, n. 9, p. 38-40, 2001.
 21. SCAPA FILTRATION EUROPE. The increasing use of ceramic filters in air pollution control applications, *Filtration & Separation*, v. 34, n. 4, p. 331-335. 1997.
 22. HEIDENREICH, S. Hot gas filtration with ceramic filters: experiences and new developments; *Filtration & Separation*, v. 39, n. 4, p. 22-25, 2002.
 23. TROLL, G.; FARZANEH, A. Fluorine loss in production of bricks and comparison with the loss in fluorine-bearing minerals. *Interceram*, v. 4, p. 400-402, 1978.
 24. HERMAN, P. Fluorbestimmung in keramischen Roh- und Werkstoffen und meßtechnische Erfassung anorganischer gasförmiger Fluorverbindungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, v. 57, p. 36-52, 1980.
 25. STROHMENGER, W. Problems associated with fluorine. *Ziegelindustrie International*, v. 2, p. 67-72, 1983.
 26. 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.
 27. 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.
 28. HELLER-KALLAI, L.; MILOSLAVSKI, I.; AIZENSHTAT, Z.; HALICZ, L. Chemical and mass spectrometric analysis of volatiles derived from clays. *American Mineralogist*, v. 73, p. 376-382, 1988.
 29. AMISON, A. Stack emissions in the brick industry. *Transactions of the British Ceramic Society*, v. 88, p. 239-242, 1989.
 30. PALMONARI, C. TIMELLINI, G. Air pollution from the ceramic industry: control experiences in the Italian ceramic industry. *Ceramic Bulletin*, v. 68, p. 1464-1469, 1989.
 31. SCHMIDT H., SCHOLZE, H. Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen; *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, v. 57, p. 49-52, 1980.

32. ECKHARDT, F. L.; ROSCH, H.; STEIN, V. Bricks-clays from lower Saxony (FRG). Technical and environmental problems. In 9TH INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 1989, Strasbourg. **Proceedings of 9th International Clay Conference**, FARMER, V.C., TARDY, Y. Eds, 1989, Society Geology Mem., v. 89, p.15-24.
33. FABBRI, B.; DONDI, M. **Caratteristiche e difetti del laterizio**. Gruppo Editoriale Faenza, 1995.
34. MÜLLER, W. Problems of clean air maintenance in the brick and tile industry of the new Federal German Regions – a stocktaking and survey of future prospects. **Ziegelindustrie International**, v. 7, p. 347-351, 1991.
35. MÜLLER, W. Flue-gas emission control in the heavy-clay industry. gaseous inorganic substances. **Ziegelindustrie International**, v. 7, p. 347-351, 1991.
36. ALEXANIAN, A.; GRECHI, D.; SEVERI, A. Emissioni nella fase di cottura delle argille: composti del fluoro e biossido di zolfo in relazione allá matéria prima, al combustibili ed al tipo di forno. Fattori di emissione. **Laterizi, Cotto e Terracotte: Impacto Ambientale**, p. 47-53. 1991.
37. REYMER, A.; DE JONG, J. Fluoride emission of ceramic products. **Third Euroceramics**, v. 2, p. 1071-1076. 1993.
38. GONZÁLEZ, I.; GALÁN, E.; FABBRI, B. Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. v. 37, n. 4, p. 307-313, 1998.
39. RIELLA, H.G. **Avaliação do teor de fluoreto nas chaminés no pólo cerâmico de São Paulo**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, nov.2002 (LABMAC-1102).
40. CETESB / L9.213/022228; **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação de fluoreto pelo método do eletrodo seletivo**. São Paulo Companhia de Saneamento Ambiental, 1985.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. FLUORIDES NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. Washington D.C., 1971.
45. ARDNT, U.; FLORES, F.; WEISTEIN, L. **Efeitos do flúor sobre as plantas-diagnose de danos na vegetação do Brasil**, Porto Alegre – RS, ed. UFRGS, 1995.
46. MERCK, S.A. INDUSTRIAS QUÍMICAS BRASIL. Tabela periódica interativa. Disponível : < <http://www.merck.com.br/servicos/tabelaperiódica>> Acesso em: 23 jul. 2002.

47. FIUORETO. Disponível: <http://www.jornaldobairro.com/tabela_periodica/em/f.htm> Acesso em: 12 jul. 2002.
48. EPA – US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA Health Effects notebook for hazardous air pollutants-draft. EPA-452/D-95-00, PB95-503579, December, 1994 – hydrogen fluoride and related compounds 7664-39-3. Disponível: <<http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/hydrogen.html>> Acesso em 22 maio 2001.
49. SCHMIDT, F. A. *Overview of fluorides in everyday life*. In SHUPE, J.L.; PETERSON, H.B.; LEONE, N.C. (Eds). **Fluorides—Effect on Vegetation, Animals and Humans**. Salt Lake City: Paragon Press, 1983.
50. SCHMIDT, E. Formation and emission of air—polluting substances in brickwork kilns. **Ziegelindustrie International**, v. 24, p. 450-471, 1968.
51. VIKE, E.; HABJØRG, Variation in fluoride content and leaf injury on plants associated with three aluminium smelters in Norway. **The Science Total Environment**, v. 163, p. 25-34, 1995.
52. HORNTVEDT, R. Fluoride uptake in conifers related to emissions from aluminium smelters in Norway. **The Science Total Environment**, v. 163, p. 35-37, 1995.
53. VIKØREN, T.; STUVE, G. Bone fluorine concentrations in Canada geese (*branta Canadensis*) from areas with different levels of fluoride pollution. **The Science Total Environment**, v. 163, p. 123-128, 1995.
54. KESSAB, M.; ASSIM, B. The effects of fluoride on animals and plants in the south Safi Zone. **The Science Total Environment**, n. 38, p. 63-68, 1984.
55. GILBERT, O. L. Effects of air pollution on landscape and land use around Norwegian aluminium smelters. **Environment Pollution**, n. 8, p. 113-121, 1975.
56. MURRAY, F. Effects of fluoride on plant communities around an aluminium smelter. **Environment Pollution Ser. A**, n. 24, p. 45-46, 1981.
57. WEINSTEIN, L. H.; ALSCHER-HERMAN, R. Physiological responses of plants to fluorine. In: UNS-WORTH, M.H.; ORMROD, D.P. (Eds.). *Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture*. London: Butterworth, p.139-167, 1983.
58. ROQUES, A.; KERJCAN, M.; AUCLAIR, D. Effects de la pollution atmospherique par le fluor et le dioxyde de soufre sur l'appareil reproducteur femelle de *Pinus sylvestris* en foret de Roumare. **Environment Pollution Ser.A**, n. 21, p. 191-201, 1980.
59. 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.
60. 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.
61. 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.

62. LEBLANC, F. DE SLOOVER, J. Relation between industrialization and the distribution and growth of epiphytic lichens and mosses in Montreal. *Can. Journal Bot.*, n. 48, p. 1485-1496, 1970.
63. PERKINS, D. F.; MILLAR, R. O; Effects of airborne fluoride emissions near an aluminium works in Wales: Part 2 Saxicolus lichens growing on rocks and walls. *Enviroment Pollution*, n. 48, p.185-196. 1987.
64. ASTA, J.; GARREC, J.P. Etude de l'accumulation de fluor dans les lichens d'une vallée alpine polluée. *Enviroment Pollution Ser. A*, n. 21, p. 267-286, 1980.
65. DAVIES, F. B. M. Accumulation of fluoride by Xanthoria parietina growing in the vicinity of the Bedfordshire brickfields. *Enviroment Pollution Ser. A*, n. 29, p.189-196, 1982.
66. SCHOLL, G. Ein Biologisches Verfahren zum Nachweis von Fluorverbindungen in der Luft. *Landw. Forschung Sonderheft*, n.26, p. 29-55, 1971.
67. VDI-Richtlinie 3792. *Messen der Immissions-Wirkdosis, Blatt 1: Verfahren der standardisierten Graskultur*. VDI-Hanbuch Reinhaltung der Luft, 5S, Juli 978.
68. WEINSTEIN, L. H.; DAVISON, A. W.; ARNDT, U.; Fluoride. In. FLAGLER RT, *Ed). Recognition of air pollutant injury to vegetation: a pictorial atlas. 2nd ed. Pittsburgh, PA: *Air and Waste Management Association*, p. 4-1-27, 1998.
69. DENISSEN, J. A. M.; DE VRIES, A. H.; Reduction of fluoride emission from clay materials. *Ziegelindustrie international*, n. 2, p. 20-26, 1998.
70. HAUCK, D.; U. HILKER, E. Über Möglichkeiten zur Minderung der Fluoremission beim Ziegelbrand; *Ziegeleitechn.*, p. 85-116, 1986.
71. BRASIL. Constituição. Constituição da República Federativa do Brasil promulgada em 05 de outubro de 1988. 6 ed. São Paulo: Saraiva, 1992.
72. BRASIL. LEGISLAÇÃO FEDERAL: CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL (atualizado até novembro de 1995) São Paulo: CETESB, 1995 (Série Resoluções – Secretaria do Meio Ambiente)
73. SVAROVSKY, L. *Solid-gas separation*, Amsterdam, Elsevier, 1981.
74. RUDINGER, G. *Fundamentals of gas-particle flow*. Amsterdam, Elsevier, 1980.
75. SZEKELY, J.; EVANS, J. W; SOHN, H. Y. *Gas-solid reactions*. New York Academic Press, London, 1976.
76. SVEHLA, R. A. Technical Report R-132, Lewis Res. Center, ASA, Leveland, 1962 (N63-22862).
77. WILLARD, H. H.; WINTER, O. B. Volumetric method for determination of fluorine. *Ind. Eng. Chem.*, n. 5, p. 7-10, 1993.
78. BAKER, I.; Determination of fluoride in vegetation using the specific ion electrode. *Anal. Chem.*, n. 44, 1326, 1972.
79. VILLA, A. E, Rapid method for determining fluoride in vegetation using an ion – selective electrode. *Analyst*, v. 104, p. 545-551, 1979.

80. ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS). **Methods for analysis for fluoride content of plant tissues**. Annual Book of ASTM Standards Methods, D3269, D-3270, 1976.
81. VDI-Richtlinie 3795. **Bestimmung von Immissions-komponenten in biologischem Material. Bestimmung des Fluorgehaltes in biologischen Proben sowie in IRMA-Lösungen. Blatt 1: Photometrische Bestimmung, Blatt 2: Elektrometrische, Bestimmung**. VDI- Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 1, Juni, 1978. 7S. bzw. Bd.2 April, 1987 4S.
82. VDI-RdL. **Saurehaltige Niederschläge – Entstehung und Wirkungen auf terrestrische Ökosysteme**. Verein Deutscher Ingenieure, Kommission zur Reinhaltung der Luft, Dusseldorf, 2775, 1983.
83. ISC (INTERSOCIETY COMMITTEE) In: LODGE, JR., J.P (Ed). **Methods of air sampling and analysis**. Chelsea. Michigan: Lewis Publishers, 1986, p.316-361.
84. JACOBSON J. S.; WEINSTEIN. L. H. Sampling and analysis of fluoride: Methods for ambient air plant and animal tissues, water, soil and foods. **Journal. Occup. Med.**, n.19, p. 79-87, 1977.
85. VENKATESVARLU, P. Overview of analytical methods for fluorine in air, water, soil, vegetation, body fluids and tissues. In. SHUPE, J. L.; PETERSON, H.B.; LEONE, N.C. (Eds). **Fluorides – Effects on Vegetation Animals and Humans**. Salt Lake City: Paragon Press, 1983.
86. GROSS, H.; MAIER-REITER, W.; ARNDT, U. Erleichterte Fluor- und Schwefelbestimmung von Boden – und Pflanzenproben. Umwelt, Düsseldorf: **VDI-Verlag**, n. 9, p. 42-44, 1987.
87. PIRES, M. A. F.; BRANDÃO, D.; ABRÃO, A. Separação de halogênios dos compostos de urânio por pirohidrólise e sua determinação por cromatografia de íons. Pub. IPEN, 109, 1987.
88. BAYKAL, G.; DOVEN, A. G. Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results. **Resources Conservation & Recycling**, n. 30, 59-77, 2000.
89. RIES, H. B. Clay body preparation in the heavy clay industry by moist grinding and intensive mixing. **Ziegelindustrie International**, n. 4, p.143-148, 1987.
90. Eirich. Mezcladora intensive EIRICH tipo R.
Disponível em: < <http://www.eirichbrasil.com.br> > Acesso em: 13 jan. 2004.
91. JOHARI, O. Scanning Electron Microscopy. In SCANNING ELECTRON MICROSCOPE SYMPOSIUM. Nov. 1968. **Proceedings.....** Chicago. Scanning Electron Microscope, 1968.
92. WENDLANDT, W. W.; **Thermal Analysis**, 3rd. ed. New York, 1986.
93. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas – cinética aplicada**, Edgar Blücher. São Paulo, 1980.
94. GASKELL, D. R. An introduction to transport phenomena in materials. **Engineering**. New York: Macmillan, 1992.
95. WEN, C. Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. **Ind.Eng.Chem.** V. 60, n.9, p. 34-54, 1968.

96. FRAJNDLICH, E. U. C.; LEMES, M. J. L.; RIELLA, H. G. Avaliação do teor de fluoreto em argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica. In Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio a 2 de junho de 2001, Florianópolis. 2001.
97. FRAJNDLICH, E. U. C.; LEMES, M. J. L.; RIELLA, H. G. Estudo da liberação de fluoreto na etapa de queima de produtos da indústria cerâmica estrutural. Anais do 46^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 26 a 29 de maio de 2002, São Paulo. 2002.
98. 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.
99. KISHI, J.; EDA, M.; SATO, S.; MIHASHI, H. Fluoride in clay minerals. *Taikabutsu*, v. 20, n. 25, p.185-190, 1973.
100. KOLLER, E. K.; ROUTSCHKA, G. Firing performance of clays in various atmospheres. Research Report of the Region of North Rhineland-Westphalia, n.1537, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1965.
101. SCHELEGEL, E. Bildung von CaF₂ aus CaO in einer Atmosphäre aus HF und H₂O, *Der Dt. Keramisch Ges.*, v. 47, n. 2, p. 91-94, 1970.
102. LORE, S. Study of the water-soluble components of ceramic clays. *Bulletin Soc. Franc. Ceram.*, n.108, p. 3-38, 1975.
103. ROUTSCHKA, G.; MAJDIC, V. Fluoride emission in the kiln firing of refractory clays to chamotte. *Ziegelindustrie International*, n.1, p. 6-15, 1975.
104. HOLDRIDGE, D. A. Effect of firing of some physical properties of Etrurian marls. *Clays Minerals Bull.*, n.5, p.90-97, 1960.
105. PALMONARI, C.; CINI, L. Composizione mineralógica e comportamento térmico di un'argilla silicocalcareo. *La Cerâmica*, n. 9, p. 7-11, 1964.
106. GONZALEZ-GARCIA, F. ROMERO-ACOSTE, V.; GARCIA-RAMOS, G. ; GONZALEZ -RODRIGUES, M. Firing transformations of mixtures of clays of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Appl.Clay Sci.*, n. 5 , p. 361-365, 1990.
107. EI-ATTAR, H. A.; ACKSON, M. L.; OLK, V. V. Fluorine loss from silicates on ignition. *Am. Mineral.*, n. 57, p. 246-252, 1972.
108. NBR 10.004–Associação Brasileira de Normas e Técnicas. Resíduos Sólidos, set. 1987.

Handwritten text, possibly a signature or name.

Handwritten text, possibly a date or reference.