

## Redução do Teor de Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica

*M. Almeida, P. Frade, H. Campante,*

*J.C. Marques e A.M.S. Correia*

*Centro de Tecnologia Cerâmica e do Vidro (CTCV)*

*Rua Coronel Veiga Simão, Apartado 8052*

*3020-053 Coimbra - Portugal*

*e-mail: ams.correia@ctcv.pt*

**Resumo:** A emissão de fluoretos produzidos durante a queima de materiais cerâmicos tradicionais tem recebido muita atenção recentemente devido ao seu possível impacto ambiental. Os estudos realizados até o momento apontam basicamente para duas soluções possíveis: o controle do processo e a instalação de filtros. Apesar da eficácia incontestável a instalação de filtros requer investimentos consideráveis. Nesse sentido o presente trabalho estudou detalhadamente a liberação do flúor durante a queima assim como os efeitos das características das matérias-primas e das condições de processamento sobre esses mecanismos. Os resultados obtidos indicam que é possível reduzir os teores da emissão de flúor para valores inferiores ao limite legal vigente em Portugal através da otimização do processo.

**Palavras-chaves:** *meio ambiente, emissões gasosas, fluoretos*

### Enquadramento

Apesar da atual consciência ambiental que o setor cerâmico já manifesta, apenas na última década tem-se aprofundado o conhecimento dos diversos aspectos ambientais que lhe são inerentes.

Um dos aspectos ambientais mais importantes relaciona-se às emissões gasosas resultantes dos processos térmicos a alta temperatura, a queima. De todas as emissões gasosas, uma das atualmente mais preocupantes é a de compostos inorgânicos fluorados, resultantes da decomposição térmica das matérias-primas, com maior incidência nos sub-setores da cerâmica estrutural e de pavimento e revestimento.

É sabido que as emissões de fluoretos são responsáveis por doenças respiratórias, corrosão de materiais, perda do brilho de vidros, toxicidade para plantas (ex. pinheiros, parreiras, aveia, trigo, etc.) com implicações na cadeia alimentar humana e chuvas ácidas.

Em Portugal, a legislação em vigor impõe um valor limite de 50 mg/Nm<sup>3</sup>, referidos a um teor de 8% de oxigênio, para a exaustão de fontes fixas como os fornos nas cerâmicas. As perspectivas são de que este valor limite tenderá a baixar, já que existe uma clara tendência para a

harmonização da legislação nos países da Comunidade Européia, existindo já países como a Itália e a Bélgica, onde este valor é significativamente menor (ex. 5 mg/Nm<sup>3</sup>, referido a 18% O<sub>2</sub>). Por outro lado, a crescente necessidade de preservar o meio ambiente, minimizando impactos ambientais decorrentes das atividades industriais, de que a legislação é um dos mecanismos reguladores, tenderá também a ser cada vez mais restrita. O aparecimento da diretiva IPPC – Prevenção e Controlos Integrados da Poluição, já transposta para a legislação portuguesa pelo Decreto-Lei n.º 194/2000 de 21 de Agosto, tem como filosofia de base uma abordagem integrada do controle da poluição, com o objetivo de alcançar um nível elevado de Proteção do Ambiente no seu todo (ar, água, solo), através da adoção das melhores tecnologias disponíveis na relação entre desempenho ambiental e económico.

As tecnologias mais utilizadas no tratamento das emissões gasosas com fluoretos consistem fundamentalmente em medidas de fim de linha, englobadas em três tipos de processos de depuração: por via seca (o mais utilizado na Europa), por via semi-seca e por via úmida.

Estes processos baseiam-se na reação do poluente do efluente gasoso a ser tratado, que entra em contato com o

meio (sólido ou líquido), capaz de reagir quimicamente com o poluente.

Os reagentes mais utilizados na depuração são o carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e o óxido de cálcio.

Estes sistemas, geralmente eficientes no tratamento dos fluoretos, requerem tal como todos os sistemas de fim de linha, investimentos iniciais, de manutenção e operação (reagente, recursos humanos e energéticos) consideráveis. Adicionalmente nestes processos obtém-se ainda resíduos sólidos (caso dos sistemas de tratamento por via seca) ou efluentes líquidos (caso dos tratamentos por via úmida), para os quais necessitamos buscar um destino final adequado (alguns incluindo o seu tratamento).

Com este trabalho pretendeu-se desenvolver alternativas para a minimização dos teores de emissão de fluoretos, através de medidas de alteração/otimização do processo (incluindo operação do forno e/ou matérias-primas), numa ótica de “tecnologias mais limpas”, mantendo ou melhorando a qualidade do produto final.

Assim, com este trabalho, pretendeu-se:

- fazer o levantamento do teor de flúor das matérias-primas usadas em Portugal;
- estudar o processo de liberação do flúor durante a queima dos produtos;
- estudar as variáveis que influenciam o processo de liberação do flúor;
- apresentar soluções que possibilitem minimizar a quantidade de flúor nos efluentes gasosos, através de medidas de atuação na fonte – medidas primárias e com potencial aplicação e disseminação na indústria cerâmica.

Apresentam-se assim, de uma forma sumária, os principais desenvolvimentos e conclusões do referido estudo, esperando que esta tecnologia de otimização do processo, inserindo-se em uma filosofia de “produção mais limpa”, possa contribuir para o desenvolvimento sustentado das empresas do setor cerâmico, capaz de articular a sua competitividade com o desempenho ambiental.

### Legislação Europeia Referente a Flúor nas Emissões Gasosas

A política portuguesa no domínio da proteção e qualidade do ar, encontra-se consagrada no Decreto-Lei n.º 352/90 de 9 Novembro, regulamentado por diversas portarias, das quais se destaca a Portaria n.º 286/93 de 12 de Março, pela sua aplicabilidade ao setor cerâmico.

O Decreto-Lei mencionado acima estabelece o regime de proteção e controle da qualidade do ar e a Portaria n.º 286/93, de 12 de Março fixa os valores limite de emissão de aplicação geral (referidos a um teor de oxigênio de referência de 8%) assim como os valores limites de aplicação setorial.

Relativamente à indústria cerâmica, apenas se encontram definidos valores limites de aplicação setorial para: “*fabricação de materiais de barro para a construção*” (correspondendo ao sub-setor de cerâmica estrutural, ao pavimento/revestimento e material refratário), para os parâmetros partículas e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), referidos a um teor de oxigênio de referência de 18%.

Deste modo, a comparação dos resultados dos monitoramentos do parâmetro fluoretos nos fornos das indústrias cerâmicas, deverá ser efetuado com os valores limites de aplicação geral de 50 mg/Nm<sup>3</sup>, isto é., referidos a um teor de oxigênio de referência de 8%.

No Quadro 1 são apresentados os valores limites de emissão para o poluente flúor, em diversos países europeus.

### Valores de Emissão Atuais nas Indústrias Cerâmicas Portuguesas

Nas diversas emissões gasosas do processo cerâmico, são relevantes o tipo de combustível, as matérias-primas utilizadas (e suas impurezas) e o modo de operação dos equipamentos. São constituídas principalmente por partículas sólidas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxidos de enxofre, óxidos de enxofre, fluoretos e metais pesados.

Desde a publicação da atual legislação portuguesa em vigor as empresas são obrigadas a efetuar um autocontrole das suas emissões para a atmosfera.

Os resultados de caracterização de emissões gasosas dos fornos instalados em empresas cerâmicas, obtidos pelo CTCV, para o parâmetro flúor, no período que decorreu entre Abril de 1998 e Fevereiro de 2000 estão resumidos no Quadro 2.

Como se pode concluir da análise do Quadro 2 as emissões de flúor têm incidência em todos os sub-setores, registrando-se os seguintes aspectos:

- os maiores valores médios de emissão no caso do *pavimento e revestimento* (146.9 mg/Nm<sup>3</sup>), correspondendo a um total de 63% dos monitoramentos acima do limite;

**Quadro 1.** Valores limite de emissão de flúor em diversos países da União europeia.

País	Valor limite (mg/Nm <sup>3</sup> )	O <sub>2</sub> ref <sup>a</sup>
Alemanha	5	18
Bélgica	5	18
Espanha	80	—
França	5	18
Grécia	80	—
Holanda	5	18
Itália	5	18
Reino Unido	10	18
Portugal	50	8

**Quadro 2.** Resultados das monitoramentos efetuados pelo CTCV ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , 8%  $\text{O}_2$ ).

	Tijolo e elemento vazado	Telha e acessórios	Pavimento e revestimento	Cerâmica Utilitária e decorativa	
				Fornos contínuos	Fornos intermitentes
n° Medições	47	14	43	48	38
Média	56.2	121.0	146.9	21.2	14.8
Máximo	316.7	328.1	833	146.5	60
Mínimo	3.3	6.5	1	0.2	0.6
Limite (Port. 286/93)	50	50	50	50	50
% > Limite	38	64	63	13	5

- segue-se a *telha e acessórios*, que registra valores médios de emissão da ordem dos  $121 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ , apresentando-se superiores ao valor limite legal em 64% dos monitoramentos efetuados.
- no caso do *tijolo e elemento vazado* os valores médios de emissão são de  $56.2 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ , sendo superiores ao valor limite legal em 38% dos monitoramentos efetuados.

O flúor foi também detectado no sub-setor da cerâmica utilitária e decorativa, tanto nos fornos contínuos, como nos intermitentes, tendo sido obtidos menores valores médios de emissão nestes últimos. No entanto, comparativamente com os outros sub-setores, a percentagem de fontes fixas acima do limite, bem como o valor médio absoluto obtido para este parâmetro, é significativamente inferior.

A distribuição dos resultados por intervalos (gamas de concentração), permite verificar a grande variabilidade dos valores detectados para os diferentes sub-setores.

Verifica-se, que é no caso da *telha e acessórios* que o problema tem maior relevância, já que 57% dos monitoramentos revelaram valores superiores a  $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  (i.e. o dobro do valor limite em vigor). No *pavimento e revestimento*, 49% dos monitoramentos situam-se acima dos  $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ . No caso do *tijolo e elemento vazado* essa percentagem é de apenas 13%. No sub-setor da cerâmica utilitária e decorativa, apenas 2% dos monitoramentos estavam acima dos  $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  sendo que todos eles se referiam a processos com fornos contínuos.

Da análise global de todos os resultados apresentados conclui-se que a emissão de flúor é um problema setorial para as empresas cerâmicas, sendo a sua magnitude função principalmente das matérias-primas e condições de processamento dos materiais.

Daí a necessidade de investigar, por um lado, os mecanismos de liberação e, por outro, as variáveis de controle de matérias-primas e processo de fabricação que influenciam a liberação, tendo em vista soluções que permitam reduzir o seu impacto ambiental.

## Origem do Flúor

O flúor presente nas massas cerâmicas resulta, na sua grande maioria, da existência de íons fluoreto ( $\text{F}^-$ ) na estru-

tura dos minerais argilosos, substituindo íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), devido a terem tamanhos similares e a mesma valência. Assim, é particularmente elevada a concentração de flúor nos minerais argilosos e micáceos, nomeadamente na illita e em algumas biotitas.

Teores típicos de flúor nos minerais oscilam entre os 200 e os 1600  $\text{mg}/\text{kg}$ , existindo minerais como flogopita e tremolita com teores consideravelmente mais elevados (2800 e 24000  $\text{mg}/\text{kg}$  respectivamente).

Outros minerais como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ); criolita ( $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ) e fluorapatita ( $\text{CaF}_2\cdot 3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ ), flints, apresentam também este elemento na sua composição.

Têm sido detectadas variações nos teores de flúor nos diversos depósitos argilosos, em função do seu posicionamento estratigráfico, composição mineral e textura.

Quando os materiais cerâmicos são queimados, ocorre a destruição estrutural de alguns minerais ocorrendo a liberação do flúor, sob a forma de íon fluoreto. Este reage com o vapor de água da atmosfera do forno, formando ácido fluorídrico (HF), que é posteriormente arrastado pelo fluxo gasoso até à chaminé. Para além do ácido fluorídrico, o flúor pode também ser libertado sob a forma de ácido fluorsilícico ou tetrafluoreto de silício, na sua forma gasosa, enquanto na fase particulada pode surgir fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), fluoreto de potássio e alumínio ( $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ) e hieratita ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ).

Alguns dos valores encontrados em matérias-primas e pastas utilizadas na indústria cerâmica portuguesa, são apresentados no Quadro 3.

No Quadro 4, enquadram-se as pastas cerâmicas que foram alvo de estudo deste projeto, com seu enquadramento geocronológico e teor em flúor ( $\text{mg}/\text{Kg}$ )

## Mecanismos de Liberação do Flúor

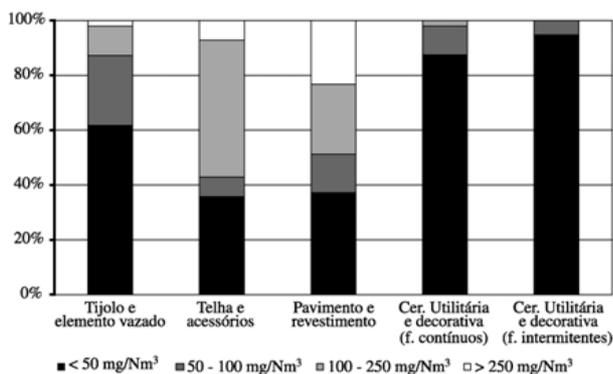
Em função do tipo de argila e do ciclo de queima definido, a emissão (volatilização) de fluoreto inicia-se a temperaturas acima dos 500-800 °C, começando a liberação a ser significativa a partir dos 800 °C, atingindo o seu máximo no início do patamar de queima definido (figura 2). À medida que as pastas gresificam (absorção de água diminui), o processo de liberação de fluoretos para a atmosfera vai diminuindo.

**Quadro 3.** Resultados obtidos para matérias-primas e pastas cerâmicas.

Flúor (mg/kg)	Tijolo e elementos vazados	Telha e acessórios	Pavimento e revestimentos	Cerâmica Utilitária e decorativa
Máximo	2000	2000	11000	1000
Mínimo	500	400	100	100

**Quadro 4.** Resultados obtidos para Flúor nas pastas cerâmicas.

Idade geológica	Matéria-prima	Empresa Cerâmica (Pasta cerâmica)							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Plio-plistocénico	Terraços fluviais								
Pliocénico	“Formação de Aguada”								
Pliocénico	“Formações vermelhas de Gamita e Vale do Grou”								
Miocénico	Bacias terciárias do interior da Meseta Ibérica								
Miocénico	“Argila de Tomar”								
Cretáceo superior	“Argilas de Taveiro”								
Cretáceo superior	“Argilas de Aveiro”								
Jurássico superior	“Sinclinal Alpedriz - Porto Carro”								
Jurássico superior	“Bacia de Torres Vedras”								
Teor em flúor (mg/kg)		850	800	650	660	780	730	920	1310



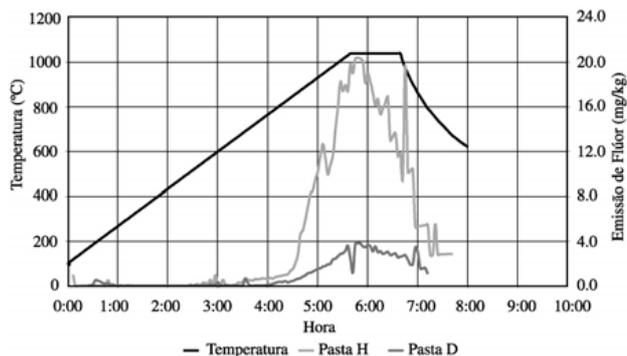
**Figura 1.** Resultados dos monitoramentos efetuados pelo CTCV.

Um elevado teor de vapor de água na atmosfera do forno, induz à liberação do fluoreto a temperaturas mais baixas (cerca de 400 °C).

Tipicamente num forno túnel utilizado no sub-setor da cerâmica estrutural, o flúor após ser emitido e reagir com o vapor de água do forno, é transportado para a chaminé em contra-corrente com o fluxo gasoso.

Os materiais cerâmicos na zona de pré-aquecimento, aquecidos por estes gases, absorvem e/ou adsorvem parte do HF presente no fluxo gasoso. Os materiais cerâmicos seguem depois para a zona de queima, contendo assim, o flúor presente na sua composição acrescido do absorvido e/ou adsorvido na fase de pré-aquecimento. Quando submetido às temperaturas normais de queima, ocorre novamente a emissão de flúor. Assim:

$$\text{HF libertado} \leq \text{HF emitido} - \text{HF absorvido/adsorvido}$$



**Figura 2.** Curva de emissão laboratorial de flúor (pasta D e H).

## Fatores que Influenciam a Liberação do Flúor

A quantidade efetiva de fluoreto liberado nos gases de combustão, que normalmente constitui apenas uma fração do seu teor total nas matérias-primas, é influenciado por uma série de fatores.

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

Assim sendo, simulou-se em laboratório, a influência de diversas variáveis como:

- Máxima temperatura de queima
- Duração do patamar de máxima temperatura

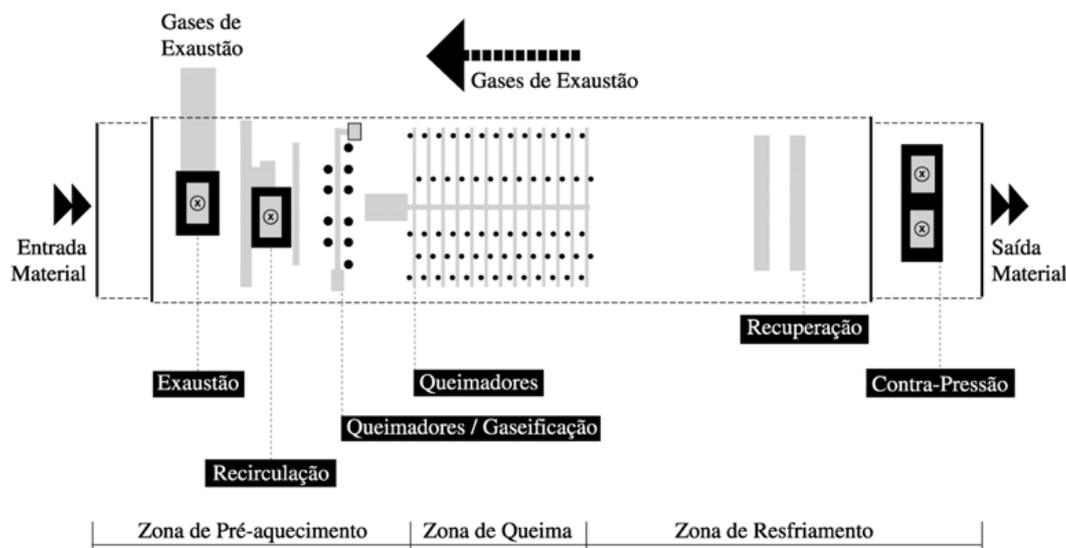


Figura 3. Representação esquemática de um forno túnel.

Quadro 5. Influência de diversos fatores no comportamento do flúor.

Variável	Influência na redução da liberação de flúor
Mineralogia – diminuição da cristalinidade dos minerais	◆◆◆◆
Diminuição da temperatura de queima	◆◆◆
Diminuição da duração 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 alcalino-terrosos	◆◆◆

\* - função do tipo de massa.

◆ - pouco significativo; ◆◆◆◆◆ - muito significativo.

- Taxa de aquecimento
- Aditivos: dolomita; lama de “terra-rossa” (lamas de lavagem de britas calcárias)
- Teor de oxigênio
- Vazão de gases
- Umidade
- Mineralogia (determinada por difração de raios X)

No quadro 5 ilustra-se, de forma esquemática, a influência de cada um dos fatores/variáveis estudados sobre a liberação do flúor.

## Medidas/Técnicas de Otimização do Processo

As medidas de otimização do processo são baseadas no ciclo de liberação do flúor em um forno túnel, através da minimização dos fatores que a influenciam e atuando através da reformulação das massas e do processo cerâmico (concepção e/ou operação do forno).

Nesta perspectiva, e de acordo com os resultados experimentais obtidos, são propostas medidas de otimização do processo que minimizam ou atenuam a liberação do flúor:

### Alteração da curva de queima

A emissão de fluoretos pode ser reduzida, alterando o ciclo de queima, por atuação (diminuição) da máxima temperatura de queima e/ou duração do patamar.

A adição de fundentes, poderá também contribuir para a eficácia desta medida, já que a vitrificação do material cerâmico ocorre a temperatura mais baixa, resultando deste modo ciclos de queima mais rápidos e temperaturas máximas de queima inferiores, com menores concentrações de flúor nos efluentes gasosos.

### Aumento da turbulência na zona de pré-aquecimento

Com o aumento da turbulência na zona de pré-aquecimento espera-se a diminuição da liberação de fluoretos, já que com esta medida se consegue aumentar a absorção/adsorção do flúor nas peças dentro do forno.

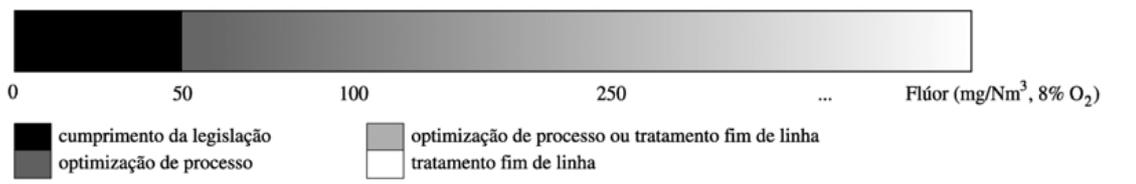


Figura 4. Mapa indicativo de aplicabilidade de medidas de otimização do processo.

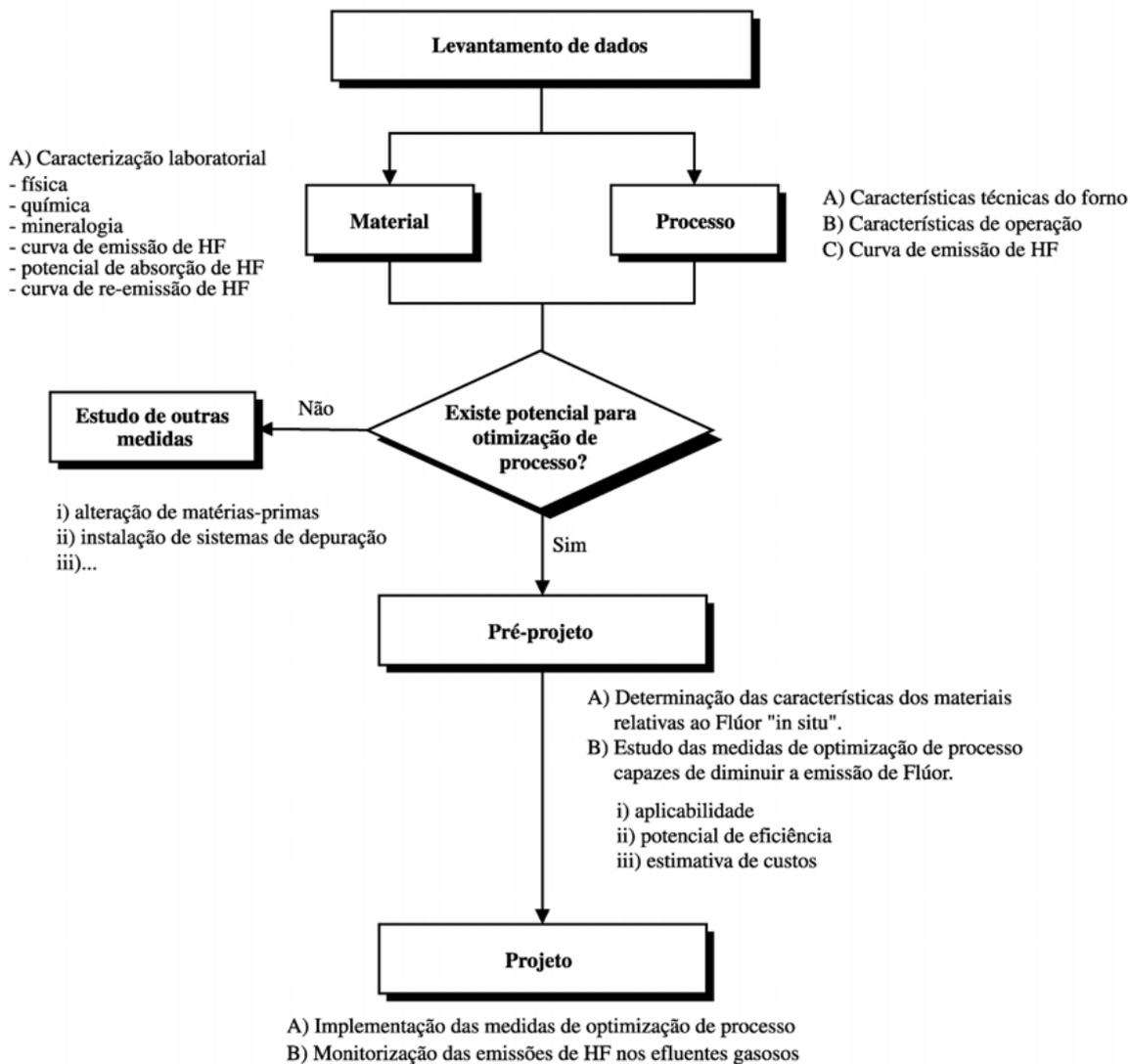


Figura 5. Metodologia de implementação de medidas de otimização do processo para redução das emissões de flúor.

### Redução da vazão através do forno

A otimização da operação do forno e da vazão de exaustão pode levar a uma redução do teor de flúor libertado, por atuação na cinética de difusão.

### Adição de compostos reativos com o flúor

Estes aditivos podem reagir com o flúor, para formar compostos estáveis às máximas temperaturas de queima.

Dentre estes aditivos destaca-se a eficiência já testada do carbonato de cálcio e dolomita, entre outras substâncias com elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

### Adição de compostos inertes

A substituição de matérias-primas ricas em flúor por outras de menores teores e/ou a adição de componentes isentos de flúor dilui o teor de flúor na composição

cerâmica. A eficácia desta medida terá de ser avaliada caso a caso, para não comprometer as características do produto.

### **Aplicabilidade das Técnicas de Otimização do Processo**

Os resultados obtidos neste estudo indicam que, as expectativas obtidas a partir de condições laboratoriais, na generalidade das pastas cerâmicas estudadas, é possível, através de medidas de otimização de processo, a redução dos teores em flúor nos efluentes gasosos para valores abaixo do limite legal. Em virtude de a maioria das pastas possuírem características típicas em termos de absorção/adsorção e re-emissão, poder-se-á, através de medidas de otimização do processo, reduzir o teor de flúor nos efluentes gasosos.

Este processo está sendo aplicado em outros países europeus, como Inglaterra e Holanda, tendo conduzido a bons resultados à escala industrial a nível do setor cerâmico, evitando a necessidade de aplicação de medidas de fim de linha, procurando a redução do flúor através de medidas primárias.

A oportunidade e viabilidade técnica e econômica da implementação de medidas de otimização do processo, além do objetivo da minimização das emissões de flúor, tem normalmente impacto sobre a produtividade, qualidade e energia, por constituírem boas práticas associadas aos processos industriais.

Na figura 4 é apresentado, de modo genérico, a gama indicativa de aplicação destas medidas de otimização de processo na redução do teor de flúor nos efluentes gasosos da indústria cerâmica.

### **Metodologia de Estudo no Desenvolvimento de Técnicas de Otimização do Processo para Tratamento do Flúor**

A metodologia proposta pelo CTCV para implementar este tipo de medidas de otimização do processo, tendentes à redução do flúor, é apresentada sob forma esquemática na Figura 5.

A aplicabilidade destas medidas depende das características da pasta, das características do forno e seu modo de operação. Portanto a aplicação deste método na unidade industrial terá de ser estudada caso a caso.

### **Agradecimentos**

À Direção Geral de Indústria (Portugal), pelo reconhecimento da importância deste projeto para a fileira Cerâmica Portuguesa.

Ao Ceram Research (GB) pelo intercâmbio de conhecimento e estreita colaboração prestada no desenvolvimento do trabalho.

---

Previamente publicado na edição: *Kerâmica*, ano XXVI, revista n° 246, março/abril 2001, p. 14-23.