



Aproveitamento de Resíduos Fluoretados: Estratégias para a Produção de Novos Produtos

Mariana U. M. Ventura (PG)¹, Itamar R. Filho (PG)² e Keyller B. Borges (PQ)^{3*}

¹umbelino.mariana@aluno.ufsj.edu.com, ²itamar.agripartner@gmail.com e ^{3*}keyller@ufsj.edu.br

Universidade Federal de São João del Rei - UFSJ

RESUMO

RESUMO - Este trabalho propõe duas rotas para o aproveitamento de resíduos industriais com alta concentração de ácido fluorídrico (HF): a precipitação de fluoreto de cálcio (CaF_2) e a síntese de criolita sintética (Na_3AlF_6). A rota de precipitação utiliza carbonato de cálcio como agente reagente, gerando um sólido branco identificado por DRX como CaF_2 . Já a síntese de criolita foi realizada com sais de alumínio e sódio, resultando em um produto amarronzado, analisado por DRX. Ambas as abordagens utilizaram vidrarias plásticas e EPIs rigorosos devido à periculosidade do HF. Os resultados confirmam a viabilidade de ambas as rotas para a remoção e valorização do flúor, promovendo soluções alinhadas à química verde.

Palavras-chave: resíduos industriais, reaproveitamento de flúor, química verde, criolita

Introdução

O flúor é um elemento amplamente utilizado em diversas atividades industriais como na produção de alumínio, fertilizantes e semicondutores. No entanto, seu descarte inadequado em efluentes industriais representa uma fonte significativa de contaminação ambiental, com potenciais efeitos adversos à saúde humana, à fauna e à flora aquáticas (1).

Embora diferentes métodos de remoção de flúor estejam descritos na literatura (2,3) — como precipitação química, adsorção, troca iônica e métodos eletroquímicos — muitos deles não possibilitam a recuperação do flúor como subproduto útil.

Duas abordagens promissoras serão abordadas neste trabalho. A primeira consiste na precipitação do fluoreto de cálcio (CaF_2), utilizando carbonato de cálcio para converter o flúor em um sólido estável. A segunda envolve a síntese de criolita sintética (Na_3AlF_6), a partir da reação de fluoretos com sais de sódio e alumínio, cujo produto final tem ampla aplicação na indústria do alumínio (4,5).

Ambas as estratégias buscam não apenas mitigar os impactos ambientais da contaminação por fluoretos, mas também promover a geração de subprodutos com relevância econômica, em consonância com os princípios da química verde e da economia circular.

Experimental

Com o intuito de reutilizar resíduos fluoretados produzidos por uma empresa metalúrgica localizada em São João del Rei, Minas Gerais, para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o efluente fluoreto de potássio, KF. O fluoreto de potássio apresenta elevada concentração de potássio, sendo a fonte mais rica do elemento

estudado. Além disso, caracteriza-se por seu teor relativamente alto de flúor, constituindo a principal característica química deste efluente. Esse material não apresenta impurezas metálicas relevantes, como ferro, manganês e cálcio, bem como presença mínima de sulfato.

Precipitação de Fluoreto de Cálcio (CaF_2)

A formação de fluoreto de cálcio foi realizada pela adição controlada de carbonato de cálcio (CaCO_3) às amostras de águas residuais industriais contendo HF em alta concentração. O processo ocorreu sob agitação, até o ajuste de pH ideal para promover a precipitação do CaF_2 , um sólido pouco solúvel. O precipitado obtido foi separado por filtração, lavado com água purificada e submetido à secagem em estufa a 100 °C por 24 horas.

Síntese de Criolita Sintética (Na_3AlF_6)

A produção de criolita foi conduzida a partir das mesmas amostras industriais contendo HF, utilizando sais de sódio (Na_2SO_4) e de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como reagentes. As soluções salinas foram preparadas e misturadas com as amostras sob agitação, com controle de temperatura em 50°C e pH entre 4 e 7 para favorecer a formação do Na_3AlF_6 . Após o repouso da reação, o sólido foi lavado com água purificada e seco.

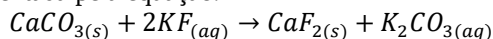
Os resíduos industriais empregados neste estudo apresentavam alta concentração de ácido fluorídrico (HF), resultante diretamente dos processos industriais de onde foram originados. Por isso, todas as etapas experimentais foram realizadas utilizando vidrarias plásticas (polietileno ou polipropileno), que são inertes ao HF, e EPIs específicos, incluindo jaleco impermeável, luvas nitrílicas de alta resistência, óculos com vedação total e manipulação exclusiva em capela de exaustão química.



Resultados e Discussão

Rota 01: Precipitação de Fluoreto de Cálcio (CaF_2)

A reação de precipitação para a obtenção de fluoreto de cálcio pode ser representada pela equação:



Para o primeiro teste realizado na rota 01, foi utilizado a solução de KF em um balão de 250 mL diluída em 20%. De acordo com a estequiometria da reação, foram utilizados 3,332g de carbonato de cálcio para realizar a precipitação de todo o flúor. Foi utilizado o pHmetro para controle de pH que necessitou apresentar faixa de 4-6. Após a precipitação do material, o material foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas. A massa teórica de fluoreto de cálcio a ser precipitada era de 2,476g, no entanto a massa experimental obtida foi de 2,473g, resultando em um rendimento de reação de 99,9%.

O material obtido foi um pó branco, que em seguida foi caracterizado via DRX. A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de identificar e caracterizar as fases cristalinas presentes no sólido obtido no processo de precipitação de fluoreto de cálcio (CaF_2). Por meio da análise dos difratogramas, foi possível confirmar a formação efetiva dos compostos de interesse. A figura 01 ilustra o resultado encontrado para essa primeira rota:

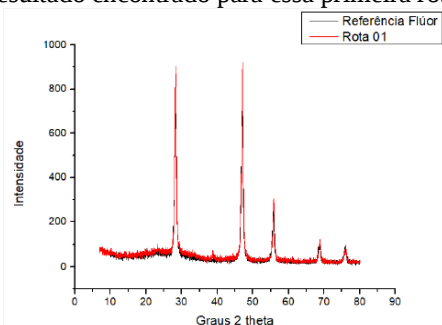
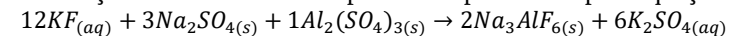


Figura 1 – Difratogramas de raios X: Fluoreto de cálcio de referência (preto) e produto obtido na Rota 01 (vermelho).

Rota 02: Síntese de Criolita Sintética (Na_3AlF_6)

A obtenção de criolita sintética pode ser representada pela equação:



Assim como na rota 01, os cálculos estequiométricos também foram realizados para 250 mL de rejeito industrial. De acordo com os cálculos estequiométricos foram utilizados 0,40g de Na_2SO_4 e 0,32g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para a síntese de criolita. Como resultado teórico estimava-se 0,39g de criolita sintética. No entanto, de acordo com os resultados experimentais se obteve 0,20g de criolita sintética, gerando um rendimento de reação de 51%.

O material obtido foi um pó amarronzado, que em seguida foi caracterizado via DRX. A técnica contribuiu para avaliar a pureza do material, uma vez que a ausência ou presença de picos adicionais nos difratogramas pode indicar contaminação ou a formação de fases secundárias. A figura 02 ilustra o resultado encontrado para a segunda rota:

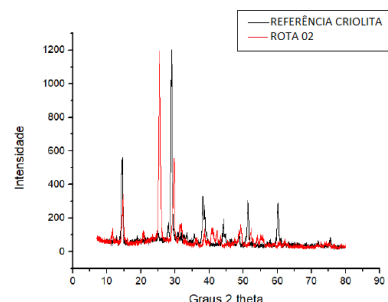


Figura 2 – Difratogramas de raios X: Criolita de referência (preto) e produto obtido na Rota 02 (vermelho).

Conclusões

As rotas desenvolvidas neste estudo mostraram-se eficazes na remoção de fluoretos de efluentes industriais altamente ácidos, promovendo a recuperação de subprodutos com valor agregado. A precipitação do fluoreto de cálcio (CaF_2) resultou em material puro, conforme identificado por DRX. A síntese da criolita sintética (Na_3AlF_6) revelou limitações relacionadas à formação de fases secundárias, demandando estudos adicionais de otimização. As estratégias apresentadas reforçam a integração entre sustentabilidade, reaproveitamento de resíduos e os princípios da química verde.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal de São João del-Rei pelo suporte institucional e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Referências

1. J. Qing; Y. Zhou; X. Wang; Y. Lu; X. Ma; Y. Zhou; X. Wang; Q. Chen; W. Zhang. Deep fluoride removal from the sulfate leaching solution of spent LIBs by complexation extraction with Al^{3+} loaded solvent. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, 305, 122343.
2. C. Liu; J. Liu. Fluoride removal from water using ion exchange and adsorption: a review. *Environ. Chem. Lett.* **2015**, 13, 243–251.
3. Y. Wan; Y. Li; J. Zhang; X. Liu; L. Gao; J. Xie. Review of fluoride pollution and treatment technology in industrial wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9(5), 105718.
4. R. Aldaco; A. Gareia; A. Irabien. Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 271–278.
5. K. Jiang; K. Zhou; Y. Yang; H. Du. A pilot-scale study of cryolite precipitation from high fluoride-containing wastewater in a reaction-separation integrated reactor. *J. Environ. Sci.* **2013**, 25(4), 787–793.