

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E MATERIAIS
AVANÇADOS

Mauricio Maruo Kato

**RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DA ÁGUA DE LAVAGEM DE
TANQUES DA INDÚSTRIA DE TINTAS**

TITANIUM DIOXIDE RECOVERY FROM PAINT MANUFACTURING WASH WATER

Santo André – SP

2020

Mauricio Maruo Kato

Recuperação de dióxido de titânio da água de lavagem de tanques da indústria de tintas

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André – SP

2020

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Kato, Mauricio Maruo

Recuperação de dióxido de titânio da água de lavagem de tanques da indústria de tintas / Mauricio Maruo Kato. — 2020.

87 fls. : il.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

1. Dióxido de Titânio. 2. Tintas. 3. Água de Lavagem. 4. Recuperação. I. Santos Rosa, Derval dos. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 02 de fevereiro de 2023.

Maurício Marvo Kato



Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa



Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO


Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, MAURICIO MARUO KATO realizada em 25 de Novembro de 2020:

p/ 
Prof.(a) **LUCLERC FERNANDES PARRA**
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

p/ 
Prof.(a) **JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **ANDRE SARTO POLO**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **LUCIA HELENA GOMES COELHO**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **SYDNEY FERREIRA SANTOS**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC


Prof.(a) **DERVAL DOS SANTOS ROSA**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Agradecimentos

À Universidade Federal do ABC.

Ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados e seus professores.

Ao meu orientador Professor Dr. Derval dos Santos Rosa pelo acompanhamento, discussões, reflexões, conselhos e paciência durante o desenvolvimento do projeto.

Aos meus colegas de laboratório por todo o apoio, especialmente à Sueli, Paulo, Alana, Leticia, Rennan e Daniel que contribuíram muito para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho, principalmente à Elaine Poço, Priscilla Miyauchi e Wilma Yoshida por me presentarem com essa grande oportunidade, e à Sahra, Gabriela, Lizandra, Caroline e Mary por todo o apoio, discussão e companhia.

À minha família, minha mãe Bernardete, meu pai Mamoru, meu irmão Marcos, minha irmã Ana Paula, meu cunhado Eduardo, minha sogra e sogro Walkiria e Pedro por todo o suporte, com seus incentivos, e cuidados.

À minha esposa Adriana e meu filho João Pedro por todo o companheirismo, amor, inspiração, motivação, paciência, e todo o resto que não conseguem ser expressos apenas por palavras.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram a este trabalho.

*“A ciência se compõe de erros que, por sua vez,
são os passos até a verdade”*

Júlio Verne

Resumo

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado na indústria de tintas e revestimento, devido ao seu grande impacto ambiental e custo elevado, diversas iniciativas buscam sua recuperação visando a obtenção do material de forma mais sustentável. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi de desenvolver uma metodologia de recuperação de TiO_2 contido na água de lavagem de tanques da indústria de tintas. Para isso, o resíduo foi caracterizado por meio de medidas de pH, condutividade elétrica, gravimetria, fluorescência de raios-x (FRX), análises de termogravimetria (TGA), análises de espécies orgânicas por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN) e análise morfológica dos sólidos por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS), em seguida, as técnicas de floculação e flotação seletiva foram avaliadas pela metodologia de superfície de resposta (MSR). Os modelos de superfície de resposta mostraram que para o conjunto de fatores estudados, as condições ótimas para a recuperação seletiva do TiO_2 são de 7 minutos de processo de flotação, com uso de 0,2% m/m do tensoativo cloreto de cetil trimetil amônio, com pH do meio em 10,0. A caracterização do material pós processo de flotação apresentou teor de sólidos de 1,30%, teor de CaCO_3 de 0,63%, TiO_2 de 0,32% e SiO_2 de 0,16%. Baseado na caracterização do material pré e pós flotação seletiva, foi possível determinar uma recuperação de 70,9% do TiO_2 contido na água de lavagem de tanques, com uma pureza de 25% de TiO_2 , mostrando que a técnica de flotação se mostra como um potencial método para a recuperação do TiO_2 .

Palavras-Chave: Recuperação seletiva, TiO_2 , águas de lavagem, indústria de tintas, floculação seletiva, flotação seletiva.

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) is the white pigment most used in the paints and coatings industry, due to its great environmental impact and high cost, several initiatives seek its recovery aiming at obtaining the material in a more sustainable way. Thus, the objective of this work was to develop a methodology for the recovery of TiO_2 contained in the wash water of paint industry. For this, the residue was characterized by pH measurements, electrical conductivity, gravimetry, X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetry analysis (TGA), analysis of organic species by ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) and morphology analysis of solids by scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), then, flocculation and selective flotation techniques were evaluated by the response surface methodology (SRM). The response surface models showed that for the set of factors studied, the optimal conditions for the selective recovery of TiO_2 are 7 minutes of flotation process, using 0.2% w/w of the surfactant cetyl trimethyl ammonium chloride, with solution with pH of 10.0. The characterization of the material after the flotation process showed 1.30% solids content, 0.63% CaCO_3 content, 0.32% TiO_2 and 0.16% SiO_2 . Based on the characterization of the pre and post selective flotation material, it was possible to determine a recovery of 70.9% of the TiO_2 contained in the wash water, with a purity of 25% of TiO_2 , showing that the flotation technique is presented as a potential method for the recovery of TiO_2 .

Keywords: Selective recovery, TiO_2 , wash water, paint manufacturing, selective flocculation, selective flotation.

Lista de Figuras

Figura 1: Formas minerais de onde se extrai pigmento de TiO_2 : a) minério de ilmenita, b) minério de Rutilo, c) minério de Anatase e d) minério de Brookita.	17
Figura 2: Refração, reflexão e difração da luz ao redor da partícula de TiO_2	20
Figura 3: Monômeros usualmente utilizados para fabricação de emulsões de tintas base água. a) acetato de vinila (VA), b) acrilato de butila (BA), c) metacrilato de metila (MMA), d) ácido acrílico (AA), e) ácido metacrílico (MAA), f) estireno (STY).	21
Figura 4: Mecanismos envolvidos nos processos de floculação e coagulação de partículas com cargas negativas por meio do uso de sais inorgânicos e moléculas orgânicas: a) Neutralização das cargas; b) Coagulação; c) Floculação e d) Floculação eletrostática.....	28
Figura 5: Etapas envolvidas no processo de floculação seletiva: a) Dispersão das diferentes partículas na suspensão; b) Adição da espécie floculante na dispersão; c) Adsorção seletiva do floculante em partículas específicas da mistura; d) Floculação seletiva das partículas que interagiram com o floculante e e) Sedimentação dos flocos gerados pela interação seletiva entre floculante e partícula.	29
Figura 6: Etapas envolvidas no processo de flotação: a) Processo de colisão entre partículas em suspensão e bolhas introduzidas no sistema, b) Interação entre partículas hidrofóbicas na interface ar-água das bolhas do sistema, c) Agregação de partículas nas bolhas e arraste do material, d) flotação e separação de partículas hidrofóbicas das partículas hidrofílicas em suspensão.	30
Figura 7: Esquema da metodologia ilustrando as diferentes fases do trabalho.....	34
Figura 8: Esquema de floculação feito em laboratório a) Agitador eletrônico, b) copo de vidro mostrando a disposição da hélice de 4 pás.	37
Figura 9: Esquema de coluna de flotação feita em laboratório.	39
Figura 10: Imagem da água de lavagem de tanques da indústria de tintas base água.	43
Figura 11: Acompanhamento das medidas de pH das amostras de água de lavagem.	44
Figura 12: Acompanhamento das medidas de condutividade elétrica (mS/cm) das amostras de água de lavagem.	44
Figura 13: Acompanhamento dos teores de sólidos totais (% m/m) das amostras de água de lavagem.....	45
Figura 14: Sobreposição dos espectros de fluorescência de raios-x obtidos por espectrômetro com tubo de Pd das amostras de água de lavagem entre Nov/2018 e Mar/2019 com assinalação dos elementos químicos identificados	46

Figura 15: Curva térmica da água de lavagem evidenciando três eventos de perda de massa.	48
Figura 16: Espectro de ^1H por RMN da fase extraída com acetona por centrifugação da água de lavagem, evidenciando a presença de compostos orgânicos provenientes de tintas aquosas decorativas.	49
Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da água de lavagem após secagem a) com aumento de 600 vezes, b) com aumento de 3000 vezes e c) com aumento de 3000 vezes e mapeamento de elementos químicos por cor, Al proveniente do prato = amarelo, Si = Verde, Ca = Vermelho e Ti = Azul.	50
Figura 18: Foto da água de lavagem simulada em laboratório.	51
Figura 19: Curva térmica da água de lavagem simulada evidenciando três eventos de perda de massa.	52
Figura 20: Espectro de ^1H por RMN da fase extraída com acetona por centrifugação da água de lavagem simulada, evidenciando a presença de compostos orgânicos provenientes de tintas aquosas decorativas.	53
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da água de lavagem após secagem a) com aumento de 600 vezes e b) com aumento de 3000 vezes.	53
Figura 22: Imagens dos ensaios de floculação, corridas 1 ao 23, segundo a superfície de resposta.	54
Figura 23: Ilustração da fração de desenho espacial (FDS Graph) da superfície de resposta do processo de floculação.	56
Figura 24: Gráfico de dispersão (valores preditos x atuais) para o teor de sólidos (a), teor de CaCO_3 (b), teor de TiO_2 (c) e teor de SiO_2 (d) no sobrenadante da água de lavagem simulada após processo de floculação.	56
Figura 25: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 3$ min, $X_4 = \text{A}$	57
Figura 26: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 7$ min, $X_4 = \text{A}$	58
Figura 27: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 3$ min, $X_4 = \text{B}$	59

Figura 28: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 7$ min, $X_4 = B$.	60
Figura 29: Imagens dos ensaios de flotação, corridas 1 ao 24, segundo a superfície de resposta.	60
Figura 30: Ilustração da fração de desenho espacial (FDS Graph) para a superfície de resposta do processo de flotação.	62
Figura 31: Gráfico de dispersão (valores preditos x atuais) para o teor de sólidos (a), teor de CaCO_3 (b), teor de TiO_2 (c) e teor de SiO_2 (d) na espuma após o processo de flotação.	63
Figura 32: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,1\%$ m/m, $X_4 = A$.	64
Figura 33: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,2\%$ m/m, $X_4 = A$.	65
Figura 34: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,1\%$ m/m, $X_4 = B$.	66
Figura 35: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,2\%$ m/m, $X_4 = B$.	67
Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise elementar por espectroscopia por energia dispersiva com mapa de cores, do material flotado da água de lavagem final a) com ampliação de 1000x, b) com ampliação de 2000x e c) com ampliação de 5000x; i) mapa de cores de elementos identificados, com exceção do Al, utilizado como porta amostra, ii) mapa de cores, considerando apenas o Ti.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades de alguns minérios contendo titânio.	16
Tabela 2: Propriedades do rutilo, anatase e brookita.	19
Tabela 3: Índices de refração de pigmentos brancos utilizados na produção de tintas e seus aspectos visuais.	20
Tabela 4: Exemplos de cargas utilizadas em tintas imobiliárias base água.	23
Tabela 5: Exemplos de cargas utilizadas em tintas imobiliárias base água.	23
Tabela 6: Composição da água de lavagem simulada.	34
Tabela 7: Teores dos óxidos identificados nas amostras de água de lavagem entre Nov/2018 e Mar/2019 normalizados em relação ao teor de sólidos obtido para cada amostra.	47
Tabela 8: Comparação entre a composição da água de lavagem simulada em laboratório e a composição média da água de lavagem.	51
Tabela 9: Fatores utilizados para obtenção da superfície de resposta: tempo de agitação (X_1), concentração de polímero (X_2), pH da dispersão (X_3), tipos de polímero (X_4) M_w 6×10^6 g.mol ⁻¹ 5% de fração hidrolisada (A) – M_w 1×10^7 g.mol ⁻¹ 10% de fração hidrolisada (B) e respostas de teor de sólidos totais (r_1), CaCO ₃ (r_2), TiO ₂ (r_3) e SiO ₂ (r_4) no sobrenadante da dispersão floculada.	55
Tabela 10: Fatores utilizados para obtenção da superfície de resposta: tempo de flotação (X_1), concentração de tensoativo (X_2), pH da dispersão (X_3), tipos de tensoativo (X_4) Catiônico (A) / Aniônico (B) e respostas de teor de sólidos totais (r_1), CaCO ₃ (r_2), TiO ₂ (r_3) e SiO ₂ (r_4) na espuma após o processo de flotação.	61
Tabela 11: Teores de sólidos, CaCO ₃ , TiO ₂ e SiO ₂ em % da água de lavagem simulada, dos valores preditos pelo modelo com 76,5% de confiabilidade e valores reais obtidos pela floculação seletiva utilizando os fatores ótimos definidos pelo modelo.	68
Tabela 12: Teores de sólidos, CaCO ₃ , TiO ₂ e SiO ₂ em % da água de lavagem simulada, dos valores preditos pelo modelo com 76,9% de confiabilidade e valores reais obtidos pela flotação seletiva utilizando os fatores ótimos definidos pelo modelo.	69
Tabela 13: Comparação entre teores de sólidos, CaCO ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , pH e condutividade elétrica das amostras de água de lavagem simulada e final, com suas respectivas frações de cada óxido.	70
Tabela 14: Acompanhamento de teores de sólidos, CaCO ₃ , TiO ₂ e SiO ₂ da água de lavagem final no tempo inicial (0 minutos), e material flotado após 1 minuto de processo e 7 minutos de processo.	70

Tabela 15: Acompanhamento da recuperação e pureza de TiO_2 (%) no tempo inicial (0 minutos), e material flotado após 1 minuto de processo e 7 minutos de processo.....71

Sumário

1. Introdução.....	14
2. Fundamentação Teórica e Referências Bibliográficas.....	16
2.1. Dióxido de Titânio	16
2.1.1. Titânio.....	16
2.1.2. Demanda e produção mundial de TiO_2	16
2.1.3. Obtenção de TiO_2	18
2.1.4. Fases cristalinas do TiO_2	19
2.1.5. Pigmento de TiO_2	19
2.2. Tintas imobiliária base água	21
2.2.1. Polímero	21
2.2.2. Solventes / Coalescentes.....	22
2.2.3. Aditivos	22
2.2.4. Cargas e pigmentos.....	23
2.2.5. Produção de tintas e geração de resíduos	23
2.3. Reuso de resíduos de tintas	24
2.4. Recuperação seletiva de dióxido de titânio.....	25
2.4.1. Digestão ácida.....	25
2.4.2. Afinidade química do TiO_2	26
2.4.3. Floculação seletiva	26
2.4.4. Flotação Seletiva	30
3. Objetivo.....	33
3.1. Objetivos Específicos	33
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Materiais	34
4.2. Metodologia	35
4.2.1. Caracterização da água de lavagem.....	35
4.2.2. Água de lavagem	35
4.1.1. Floculação Seletiva.....	36
4.1.2. Flotação Seletiva	38
4.1.3. Caracterização de Materiais.....	40
4.1.4. Determinação de pureza e recuperação de TiO_2	42
5. Resultados e Discussão.....	43

5.1.	Caracterização da água de lavagem	43
5.1.1.	pH	44
5.1.2.	Condutividade elétrica	44
5.1.3.	Teor de sólidos totais	45
5.1.4.	Teor de óxidos por fluorescência de raios X (FR-X)	46
5.1.5.	Análise de termogravimetria (TGA).....	47
5.1.6.	Análise de espécies orgânicas por ressonância magnética nuclear (RMN).....	48
5.1.7.	Análise morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura)	50
5.2.	Água de lavagem simulada	51
5.3.	Floculação Seletiva	54
5.3.1.	Modelos de Superfície de Resposta – Floculação Seletiva	55
5.4.	Flotação Seletiva.....	60
5.4.1.	Modelos de Superfície de Resposta – Flotação Seletiva	61
5.5.	Determinação das condições ótimas e validação dos modelos	68
5.6.	Recuperação de TiO ₂ em água de lavagem de tanques da indústria de tintas (final)	70
5.7.	TiO ₂ recuperado	72
6.	Conclusões.....	73
7.	Estudos Futuros.....	74
8.	Referências Bibliográficas	74

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado mundialmente. A indústria de tintas e revestimentos consome cerca de 60% da produção mundial de TiO_2 , o restante é destinado a outras aplicações como em industriais têxteis, de papel e celulose, de plásticos, farmacêuticas, cerâmicas e de catalisadores. O TiO_2 é obtido principalmente por meio de rotas de sulfatação e cloração dos minérios ilmenita e rutilo, cuja produção de mineração mundial em 2019 chegou aos 7,9 milhões de toneladas. A produção nacional representou em 2019 cerca de 1% da produção mundial total, evidenciando a grande dependência da importação desse material de grandes produtores como África, China e Austrália para suprir a demanda interna. Os dados mais recentes disponibilizados pela Agência Nacional de Mineração mostram que em 2016, aproximadamente 100 mil toneladas de pigmento de TiO_2 foram importados a um preço médio de 1.898,8 US\$ por tonelada. (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2017; *U.S. GEOLOGICAL SURVEY*, 2019).

Embora tenha uma pequena participação quanto à produção do pigmento de TiO_2 , o Brasil está entre os cinco maiores mercados mundiais da indústria de tintas. Em 2019 foram produzidos 1,289 bilhão de litros de tintas destinados exclusivamente para o segmento de tintas imobiliárias que representa 82,1% do volume total produzido no país. As tintas base água imobiliárias são produtos químicos que tem como finalidade, a proteção e decoração de diversos tipos de substratos, que incluem paredes, portas, janelas, telhas, pisos, portões, entre outros. Sua composição básica inclui: solventes (água, ésteres, éteres, glicóis, etc.); polímeros (dispersões acrílicas, vinílicas, látex, etc.); aditivos (tensoativos, modificadores de reologia, neutralizantes, etc.); cargas minerais (carbonato de cálcio, sílica, silicatos de alumínio, etc.) e pigmentos (orgânicos e inorgânicos). Outros segmentos da indústria de tintas e revestimentos tem volumes bem menos expressivos, como tintas automotivas (2,5%), tintas para repintura automotiva (4,3%), e tintas industriais que englobam a pintura de eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção etc. (11,1%). (FAZENDA, 2005; ABRAFATI, 2020)

Uma das grandes preocupações dos fabricantes de tintas imobiliárias é a geração e destinação dos seus altos volumes de resíduos industriais sejam eles sólidos e semissólidos (borra de tinta, lodo físico-químico e biológico) ou líquidos (efluentes industriais) que são classificados como classe I (resíduos perigosos) por conter compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos metálicos, tensoativos e até mesmo metais pesados. (FARDIN; NOGUERA, 2020, NASCIMENTO; DUARTE, 2012). Devido a responsabilidade de reduzir, reutilizar, reciclar, tratar e dispor seus

resíduos de forma correta serem da própria indústria, a implementação de programas de gestão de resíduos visando a responsabilidade social e ambiental a fim de evitar o descarte impróprio de resíduos perigosos é muito comum. Entretanto, as destinações mais usuais ainda são as instalações que servem para armazenamento temporário e transbordo, aterros e incineração. (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2014; ABETRE, 2003; ABIQUIM, 2018; NBR 10.004:2004, GUARESI, 2004)

O reprocessamento e reciclagem desses resíduos, destinações mais indicadas do ponto de vista ambiental, também são possíveis, embora não sejam usuais. Processos de floculação de efluentes de indústria de tintas e a reutilização dos sólidos decantados já foram estudados e até mesmo patenteados na década de 70 (DREW CHEMICAL CORP, 1978). Estudos relacionados à incorporação de resíduos de tinta em produtos cimentícios para aplicações em calçadas, pavimentos, blocos e argamassa mostram que os resíduos podem até mesmo aprimorar as propriedades mecânicas desses materiais (NEHDI; SUMNE, 2003; MOHAMMED; NEHDI; ADAWI, 2008; ALMESFER; HAIGH; INGHAM, 2012). Entretanto, devido à alta complexidade, existem poucas iniciativas a fim de recuperar de forma seletiva de efluentes líquidos industriais, o TiO_2 , material que possui elevado custo associado a grandes impactos ambientais (considerando a avaliação de ciclo de vida do material). (PURWANTO; CITRA; SOENOKO, 2020). Estudos relacionados à sua recuperação ou separação de forma seletiva geralmente envolvem hidrometalurgia, digestões ácidas, uso de solventes, tensoativos, centrifugação, e até mesmo incineração e pirólise, fazendo com que esses processos não sejam ambientalmente amigáveis (KHEZRI; SHARIAT; TABIBIAN, 2012; KARLSSON *et al.*, 2015).

Dessa forma, uma grande quantidade de pigmento de TiO_2 contido em resíduos e efluentes industriais oriundos da fabricação de tintas imobiliárias base água é enviada para descarte ou incineração de forma indireta, portanto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um processo de separação seletiva do TiO_2 contido no resíduo efluente líquido proveniente da indústria de tintas por rotas menos agressivas do ponto de vista ambiental a fim de recuperar o material para ser utilizado como fonte para a reintrodução no ciclo produtiva de tintas ou em outras aplicações.

2. Fundamentação Teórica e Referências Bibliográficas

2.1. Dióxido de Titânio

2.1.1. Titânio

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre correspondendo a cerca de 0,6% de sua composição. É encontrado na maioria das rochas e sedimentos, além de estar presente em seres vivos. Se apresenta principalmente na forma de minerais, como mostrado na Tabela 1 onde são mostrados alguns minérios que contém titânio e suas respectivas propriedades. (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2017; GAZQUEZ *et al.*, 2014)

Tabela 1: Propriedades de alguns minérios contendo titânio.

Nome	Fórmula	TiO ₂ (%)	Forma Cristalina
Ilmenita	(FeTiO ₃)	52,6	Hexagonal
Perovskita	(CaTiO ₃)	58	Monoclínica
Rutilo	(TiO ₂)	95	Tetragonal
Anatase	(TiO ₂)	95	Tetragonal
Brookita	(TiO ₂)	95	Ortorrômbica
Titanita	(CaTiSiO ₅)	35-40	Monoclínica

Fonte: Adaptado de GAZQUEZ *et al.* (2014).

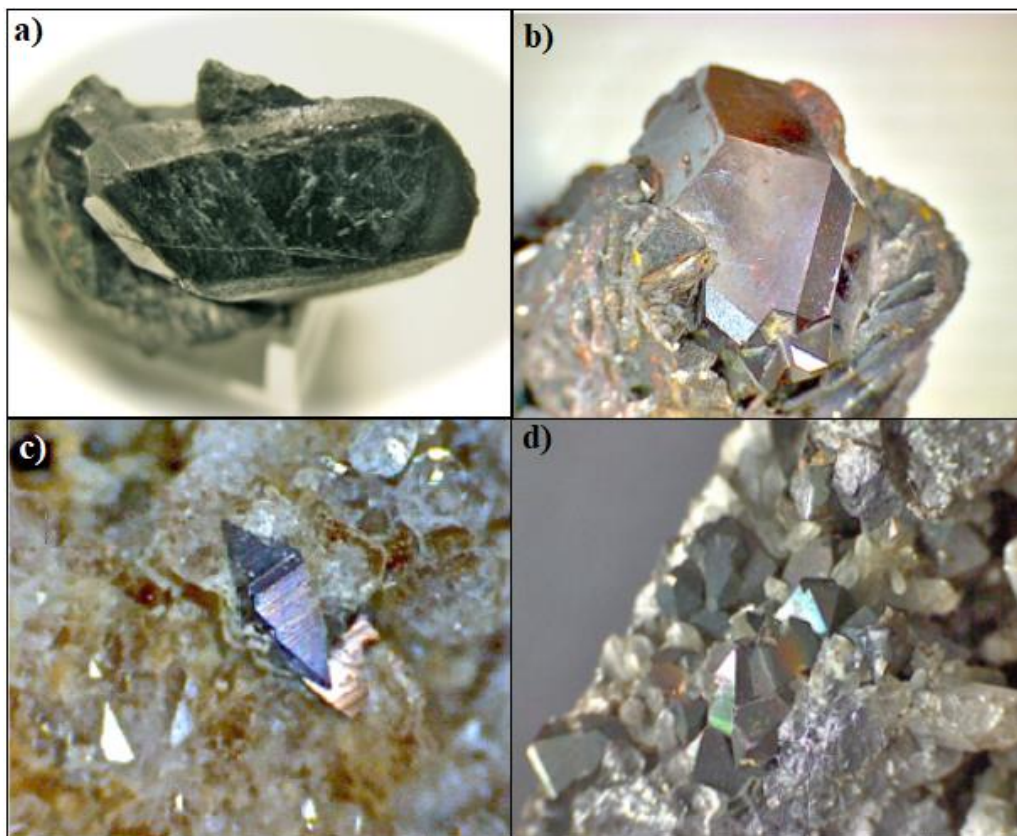
Apenas uma quantidade entre 5% e 10% de todo o titânio produzido mundialmente é destinado à fabricação do titânio metálico e outras ligas, a maior parte da produção (90% - 95%) é destinada exclusivamente para a produção de dióxido de titânio (TiO₂), com aplicações em diversos segmentos tecnológicos como em indústrias têxteis, papel e celulose, plásticos, farmacêuticas, cerâmicas, catalisadores, células fotovoltaicas, nanotecnologia e tintas e revestimentos, o último, consumindo cerca de 60% de toda a produção de TiO₂ mundial em forma de pigmento branco.

2.1.2. Demanda e produção mundial de TiO₂

Os minérios mais importantes economicamente para a produção de TiO₂ são a ilmenita (Figura 1 a) e o rutilo (Figura 1 b), que juntos, em 2019 tiveram uma produção mundial de 7,9 milhões de toneladas, outros minérios também importantes, mas que representam menores volumes de produção são o anatase (Figura 1 c), e a brookita (Figura 1 d). O Brasil é o maior

produtor da América Latina, a produção nacional representou em 2019 cerca de 1% da produção mundial total, evidenciando a grande dependência da importação desse material, que em 2016 chegou a mais de 100 mil toneladas.

Figura 1: Formas minerais de onde se extrai pigmento de TiO_2 : a) minério de ilmenita, b) minério de Rutilo, c) minério de Anatase e d) minério de Brookita.

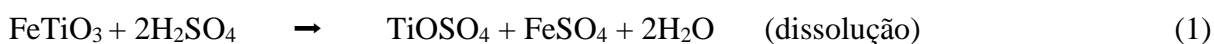


Fonte: Adaptado de GAZQUEZ *et al.* (2014).

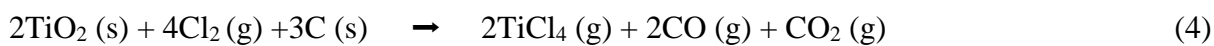
O mercado de importação de TiO_2 no Brasil em 2016 movimentou cerca de US\$ 301,8 milhões, com preço médio de 1.898,8 US\$ por tonelada. O maior produtor mundial de TiO_2 é a China, que só em 2019 obteve 30% da produção mundial considerando apenas a ilmenita, minério de destaque, que devido a abundância e facilidades nos processos de extração e beneficiamento, supre cerca de 90% da demanda mundial mesmo com teores de TiO_2 de apenas 52,6%, bem inferior as demais fontes. Outros grandes produtores de TiO_2 são a Austrália e a África com 10,5% e 33,1% respectivamente considerando a soma da produção de ilmenita e rutilo. (ZANG *et al.*, 2011; GAZQUEZ *et al.*, 2014; DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2017; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2019)

2.1.3. Obtenção de TiO₂

Existem duas principais rotas de obtenção de TiO₂ a partir desses minerais: Sulfatação e Cloração. A sulfatação foi a primeira tecnologia desenvolvida para a obtenção de pigmento de TiO₂ e é baseada em um processo hidrometalúrgico de digestão ácida do minério de ilmenita, rejeitos de titânio, ou até mesmo misturas de minérios (com teores de TiO₂ entre 40% e 85%) por ácido sulfúrico, conforme as três etapas descritas nas equações 1, 2 e 3. (ZANG *et al.*, 2011; GAZQUEZ *et al.*, 2014; KARLSSON, 2014)



Essa rota se apresenta como um meio de obtenção de pigmento de TiO₂ utilizando processos mais simples com matérias primas mais baratas e de menor pureza. Em geral a forma de TiO₂ obtido é o anatase, de estrutura cristalina tetragonal, amplamente utilizado para aplicação em papel, cerâmica e tintas. É um processo agressivo do ponto de vista ambiental, principalmente pela grande quantidade de resíduos de sulfato de ferro gerado, o que torna o pigmento de qualidade inferior ao gerado pelo processo de cloração. (ZANG *et al.*, 2011; GAZQUEZ *et al.*, 2014; KARLSSON, 2014) A cloração, desenvolvido nos anos 50 pela DuPont, é um processo termoquímico de obtenção de pigmento de TiO₂ de alta qualidade, e possui diversas vantagens ambientais em relação ao processo de sulfatação, como menor gasto energético e menor geração de resíduos de sulfato de ferro. Além disso, pode ser utilizado com diferentes minérios, com teores variando entre 90% e 95% de TiO₂, como rutilo, ilmenita de alta pureza, rejeitos de titânio e até mesmo o rutilo sintético. Nas equações 4, 5 e 6 são mostradas as etapas do processo de cloração do minério rutilo separado em três etapas principais. (ZANG *et al.*, 2011; GAZQUEZ *et al.*, 2014; KARLSSON, 2014)

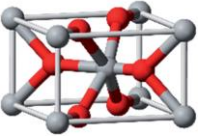
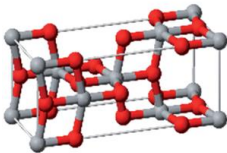
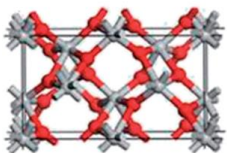


Diferentemente do processo de sulfatação que de modo geral produz pigmento de TiO₂ com estrutura de anatase, o processo de cloração produz pigmento de TiO₂ com estrutura de rutilo, também tetragonal. (ZANG *et al.*, 2011; GAZQUEZ *et al.*, 2014; KARLSSON, 2014)

2.1.4. Fases cristalinas do TiO_2

O rutilo, a anatase e a brookita são os três polimorfos do TiO_2 puro, e todos são considerados materiais semi-condutores. Rutilo e anatase possuem sistemas cristalinos tetragonais, porém diferem em relação a como os átomos de titânio e oxigênio se arranjam na estrutura cristalina, enquanto a brookita se apresenta num sistema ortorrômbico. Na Tabela 2 são mostradas as diferentes propriedades do rutilo, anatase e brookita evidenciando as mudanças causadas pelas variações na estrutura cristalina.

Tabela 2: Propriedades do rutilo, anatase e brookita.

Nome	Rutilo	Anatase	Brookita
Estrutura Cristalina			
Índice de Refração	2,72	2,52	2,63
Volume da célula unitária (nm^3)	0,0624	0,1363	0,2574
Átomos/célula unitária (Z)	2	4	8
Banda de energia proibida (eV)	3,05	3,26	NA
Constante de rede (nm)	a = b = 0,4594, c = 0,2959		a = c = 0,5439, b = 0,9166
Dureza (Mohs)	6,0 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Densidade (Kg/m^3)	4,23 – 5,5	3,82 – 3,97	4,08 – 4,18

Fonte: Adaptado de GAZQUEZ *et al.*, 2014; SCARPELLI *et al.*, 2018; OI *et al.*, 2016; KARLSSON, 2018.






Essas diferenças em propriedades, como índice de refração, atividade fotocatalítica, dureza e até mesmo densidade levam a diferentes aplicações de cada uma das formas do TiO_2 . Enquanto a brookita possui alta complexidade de produção e é geralmente utilizada como fotocatalisador, tanto rutilo e anatase são produzidos em larga escala e comercializados mundialmente como pigmentos brancos após receberem tratamentos superficiais. O anatase possui menor dureza e tonalidade azulada, sendo bastante utilizado como branqueador ótico e em aplicações que requerem menor abrasão. Já o rutilo é preferido como pigmento branco na área de tintas e revestimentos devido ao maior índice de refração, poder de opacidade e durabilidade, (KARLSSON, 2014; DI PAOLA *et al.*, 2013)

2.1.5. Pigmento de TiO_2

A propriedade do pigmento de TiO_2 mais buscada na área de revestimentos é a opacidade, que se apresenta como uma combinação dos fenômenos de absorção e espalhamento da luz pelo filme de tinta. A maior parte dos revestimentos se baseia no equilíbrio entre esses dois

fenômenos atingindo a opacidade do filme desejada como mostrado na Tabela 3, que apresenta diferentes tipos de materiais utilizados como pigmentos brancos, seus respectivos índices de refração e aspectos visuais enfatizando o TiO_2 rutilo com maior índice de refração entre os pigmentos utilizados.

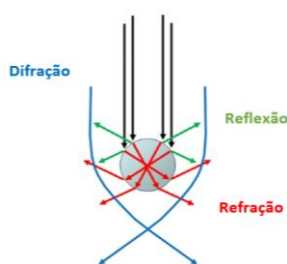
Tabela 3: Índices de refração de pigmentos brancos utilizados na produção de tintas e seus aspectos visuais.

Pigmentos Brancos	Argila	Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	Óxido de Zinco	Dióxido de Titânio (Anatase)	Dióxido de Titânio (Rutilo)
Índice de Refração	1,45	1,63	2,02	2,55	2,73
Aspecto Visual					

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de DUPONT™ TI-PURE® TITANIUM DIOXIDE FOR COATINGS; GAZQUEZ *et al.*, 2014; SCARPELLI *et al.*, 2018; OI *et al.*, 2016; KARLSSON, 2018.

Quando há completa absorção de luz, o filme se apresenta com uma coloração preta, enquanto um completo espalhamento de luz apresenta uma cor branca. DIEBOLD (2019), mostra que a luz branca (combinação de todos os comprimentos de onda da luz visível) ao entrar no filme de tinta, encontra partículas de TiO_2 dispersas no polímero, que as espalham em diferentes direções.

Figura 2: Refração, reflexão e difração da luz ao redor da partícula de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de DIEBOLD, 2019.

Na Figura 2, são mostrados os fenômenos de refração, reflexão e difração, ocasionados pela interação entre a luz e a partícula de TiO_2 , sendo que o processo mais importante é o de difração, representando cerca de 70% da luz espalhada pelo TiO_2 . Variações quanto ao tipo de estrutura, tamanho de partícula, e o espaçamento entre elas, podem maximizar ou minimizar a força de espalhamento do material uma vez que o volume de espalhamento está associado ao

empacotamento das partículas e disponibilidades de suas faces para interagirem ou não com a luz. (DIEBOLD, 2019; WINKLER, 2013)

Além disso, como mostrado por ARTESANI *et al.* (2020), do ponto de vista de aplicação, diferenças na estrutura cristalina, estruturas eletrônicas e energia de banda proibida (Tabela 2: Propriedades do rutilo, anatase e brookita) levam aos pigmentos com estrutura de rutilo serem menos suscetíveis à atividade fotocatalítica, o que lhes proporcionam maior resistência ao intemperismo e menor ação de degradação da matriz polimérica, também chamado de *chalking*, motivando a preferência em relação ao seu uso em tintas base água. (ARTESANI *et al.*, 2020; TIAN, 2020)

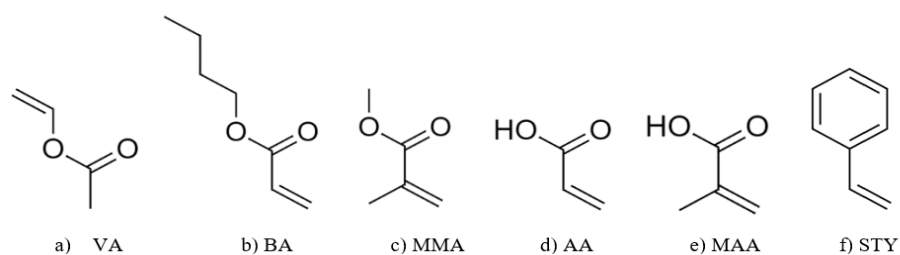
2.2. Tintas imobiliária base água

As tintas e revestimentos são produtos químicos que tem como finalidade a proteção e decoração de diferentes substratos. O Brasil é um dos maiores mercados de tinta do mundo, sendo o 5º maior em relação ao volume produzido, só em 2019, foram produzidos 1,569 bilhão de litros de tinta divididos em diferentes segmentos: tintas automotivas (2,5%), tintas para repintura automotiva (4,3%), tintas industriais (11,1%) e tintas imobiliárias (82,1%) sendo que o último dividido em produtos base solvente e base água com o maior volume produzido. Em geral, as tintas base água são misturas complexas, porém, seus componentes podem ser divididos em quatro categorias principais: polímero, solventes, aditivos e cargas e pigmentos. (FAZENDA, 2005; ABRAFATI, 2020)

2.2.1. Polímero

O polímero é um dos componentes mais importantes de uma tinta imobiliária base água, sua principal função é formar um filme no substrato aplicado. Em geral são utilizados polímeros em forma de emulsões, que consistem em partículas de polímeros estabilizadas em água por micelas.

Figura 3: Monômeros usualmente utilizados para fabricação de emulsões de tintas base água. a) acetato de vinila (VA), b) acrilato de butila (BA), c) metacrilato de metila (MMA), d) ácido acrílico (AA), e) ácido metacrílico (MAA), f) estireno (STY).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao secar, as micelas não conseguem manter a estabilidade das partículas sem a presença da água, dessa forma inicia-se um processo de difusão entre as partículas, e consequente formação de um filme homogêneo. Na Figura 3 são mostrados os monômeros utilizados nos polímeros e copolímeros encontrados nas emulsões de tintas base água. As diferentes propriedades das emulsões consequentemente influenciam as propriedades da tinta, desde antes da secagem como a reologia da tinta, até após a secagem da tinta, como a resistência mecânica, resistência a intempéries e temperatura mínima de formação de filme (TMFF). (DUQUESNE *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2018; MANNARI & PATEL, 2015)

2.2.2. Solventes / Coalescentes

Os solventes de modo geral são utilizados para controlar a viscosidade e modo de aplicação das tintas e revestimentos. No caso de tintas base solventes, são utilizados como veículo principal da tinta e atuam na diluição e viscosidade do produto. Em tintas base água, os solventes orgânicos atuam como coalescentes, em geral são compostos orgânicos voláteis (COV's) que atuam como plastificantes temporários, diminuindo a TMFF da tinta no momento da secagem, sendo fundamentais no processo de difusão das partículas de polímeros, controlando a secagem da água, e oferecendo mobilidade para que haja acomodação das partículas a fim da formação de um filme homogêneo. Além disso, dependendo da estrutura química (em geral ésteres, éteres e álcoois) podem desempenhar papéis secundários melhorando a compatibilidade das matérias primas, alterando a reologia da tinta, e afetando na aplicação. (MANNARI & PATEL, 2015; FU *et al.*, 2017)

2.2.3. Aditivos

A categoria de aditivos engloba diversos materiais encontrados em pequenas quantidades, essenciais para controlar ou modificar o desempenho das tintas base água, seja no processo produtivo, ou mesmo no envase, transporte e aplicação. Esses compostos incluem agentes dispersantes e umectantes, que tem a função de dispersar as partículas de cargas minerais e pigmentos, bem como, manter a estabilidade da tinta. geralmente são tensoativos aniônicos ou não iônicos, ou até mesmo polímeros solúveis em água carregados negativamente. Outros aditivos incluem também antiespumantes que tem a função de controlar a tensão superficial da tinta a fim de evitar ou eliminar bolhas e espumas do processo de produção. Bactericidas, fungicidas, branqueadores óticos, absorvedores de UV e modificadores de reologia. Embora representem uma fração pequena da composição da tinta, a combinação desses é o que define os diferenciais de cada produto. (MANNARI & PATEL, 2015)

2.2.4. Cargas e pigmentos

As cargas e pigmentos possuem propriedades diferentes, entretanto, muitas vezes seus usos se sobrepõem. Na Tabela 4 são mostrados exemplos de cargas utilizadas em tintas imobiliárias, e podem ser definidas como substâncias que consistem em partículas insolúveis no meio, utilizadas a fim de aprimorar propriedades técnicas e/ou influenciar as propriedades óticas do material.

Tabela 4: Exemplos de cargas utilizadas em tintas imobiliárias base água.

Categoria	Cargas minerais naturais	Carga mineral sintética
Carbonatos	Carbonato de cálcio natural moído (GCC) Dolomita Carbonato de Bário	Carbonato de cálcio precipitado (PCC) Carbonato de cálcio micronizado (MCC)
Sílica	Quartzo Diatomita	Sílicas modificadas Ácido silícico pirogênico
Silicatos	Talco Caulim Mica	Silicato de alumínio precipitado Silicato de cálcio precipitado
Sulfatos	Sulfato de bário natural	Sulfato de bário precipitado
Óxidos		Hidróxido de alumínio Hidróxido de magnésio

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de GYSAU, 2017.

Já os pigmentos podem ser definidos como substâncias praticamente insolúveis no meio, usadas como colorantes, ou em virtude de suas propriedades inibidoras de corrosão ou magnéticas, e são categorizados como orgânicos, inorgânicos e policíclicos, como mostradas na Tabela 5. (GYSAU, 2017; MANNARI & PATEL, 2015)

Tabela 5: Exemplos de cargas utilizadas em tintas imobiliárias base água.

Orgânicos	Inorgânicos	Policíclicos
Vermelho toluidina	Óxidos de ferro	Pigmentos Ftalocianinas
Amarelo arilamida	Sulfeto de zinco	Pigmentos Quinacridonas
Vermelho naftol	Cromato de zinco	Pigmentos Antraquinonas
Laranja pirazolona	Dióxido de titânio	Pigmentos Perinonas
Pigmentos isoindolinona	Preto-carbono Azul ultramarino	

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de MANNARI & PATEL, 2015.

2.2.5. Produção de tintas e geração de resíduos

Como mencionado anteriormente, o volume produzido de tintas imobiliárias no Brasil em 2019 foi de mais de 1,2 bilhão de litros. (ABRAFATI, 2020) Uma das maiores preocupações dos fabricantes de tintas é a geração e destinação dos resíduos industriais, dentre eles estão as borras de tintas e os efluentes líquidos, oriundos dos processos de lavagem de tanques de

produção, parte fundamental para garantir reprodutibilidade entre lotes e evitar contaminação microbiológica nos tanques devido a formação de biofilmes.

Segundo norma ABNT NBR 10004:2004, resíduo industrial é todo aquele que é gerado nos processos produtivos e/ou em instalações industriais, esteja na fase sólida, semissólida, líquida ou gasosa, e pode ser classificado como:

- Classe I (Perigosos) – Apresenta riscos (inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, patogenicidade e/ou reatividade) para a sociedade e meio ambiente;
- Classe II A (Não perigosos não inertes) – Que não se enquadram em nenhuma das outras classes.
- Classe II B (Não perigosos inertes) – Que não alteram a potabilidade da água, quando em contato;

No caso da água de lavagem, principal resíduo gerado, a presença de COV's, cargas minerais, tensoativos, solventes e pigmentos, o torna um resíduo de classe 1, com alta periculosidade ambiental, podendo causar degradação na camada de ozônio, contaminação de solos e águas subterrâneas. (FARDIN & NOGUERA, 2020; NBR 10.004:2004) Sendo assim, a principal destinação da água de lavagem é o seu tratamento por meio de uma estação de tratamento de efluentes (ETE). Após os diversos tratamentos físico-químicos, o lodo gerado pela floculação e decantação dos sólidos contidos na água de lavagem é destinado usualmente para instalações licenciadas para manuseio de resíduos industriais que podem ser desde o armazenamento temporário e transbordo, reprocessamento, reciclagem, tratamento, coprocessamento em fornos de cimento, até aterros e incineração. (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2014; GUARESI, 2004)

2.3. Reuso de resíduos de tintas

Devido a constante necessidade de reduzir, reutilizar, reciclar, tratar e dispor os resíduos de forma correta e sustentável, a implantação de programas de gestão de resíduos na indústria estimula a responsabilidade social e ambiental, evitando o descarte impróprio de resíduos perigosos.

O reprocessamento e reciclagem de efluentes líquidos provenientes da indústria de tintas, seja borra de tinta ou água de lavagem já são uma realidade, embora ainda não sejam as destinações mais usuais. Já em 1978, a extinta Drew Chemical Corp patenteou um processo de floculação de efluentes para reintroduzir os sólidos floculados na produção. (DREW CHEMICAL CORP, 1978). Outros estudos mostram a viabilidade de incorporação de resíduos

de tinta em produtos cimentícios para aplicações em calçadas, pavimentos, blocos e argamassa, agregando valor ao resíduo da indústria de tinta, bem como aprimorando diversas propriedades nos materiais produzidos. (NEHDI; SUMNE, 2003; MOHAMMED; NEHDI; ADAWI, 2008; ALMESFER; HAIGH; INGHAM, 2012)

2.4. Recuperação seletiva de dióxido de titânio

A recuperação dos resíduos provenientes da fabricação de tintas, em especial, a água de lavagem de tanques, se mostra muito importante do ponto de vista ambiental, podendo reduzir até mesmo os impactos do aquecimento global uma vez que o ciclo de vida de muitos de seus componentes tem grande impacto ambiental, como o pigmento de TiO_2 . Para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica a fim de se entender de forma mais aprofundada quais metodologias são utilizadas para recuperar seletivamente o TiO_2 de diversas matrizes, e assim, definir as melhores rotas para atingir o objetivo deste trabalho. (PURWANTO; CITRA; SOENOKO, 2020)

2.4.1. Digestão ácida

Por meio de uma mistura de Na_3PO_4 e H_2O_2 , LI *et al.* (2018), removeram seletivamente o TiO_2 de uma solução de ácido sulfúrico proveniente do processo de obtenção de TiO_2 contendo Titânio (Ti) e Escândio (Sc) com recuperações de 95% a 98%, indicando alta afinidade química entre os grupos fosfatos e o TiO_2 . Já, NAYL & ALY (2017) estudaram o equilíbrio e a cinética da extração de Ti(IV) de um licor de HCl de ilmenita, utilizando $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de di-(2-etilhexil) ácido fosfórico (HDEHP) em querosene. Os autores evidenciam que a utilização de extratores seletivos tem grande impacto na recuperação do Ti(IV) mesmo na presença de outros metais como Fe(III), Mg(III) e Al (III).

TANG *et al.* (2014) também utilizam o querosene como diluente, porém, variam o agente extrator para uma amina primária para extrair o Ti proveniente do titanato de lítio oriundo de resíduos de baterias inorgânicas já digeridas em solução ácida. Os autores revisam alguns estudos prévios que indicam que o TiO_2 pode ser extraído de soluções ácidas com a ajuda de diferentes extratores, envolvendo extratores catiônicos, trocadores aniônicos e solventes como C6 e C8 óxido de trialquilfosfino (TOPO), bis (2,4,4-tri-metil-pentil) Ácido fosfínico (Cyanex 272) (ISLAM; BISWAS; MUSTAFA, 1985), Ácido fosfônico 2-etilhexil mono-2-etilhexil éster (EHEHPA) (TSAKIRIDIS *et al.*, 2011) e di-2-etilhexil ácido fosfórico (D2EHPA) (FONTANA; KULKARNI; PIETRELLI, 2005). Os autores também investigam a influência do H_2O_2 na extração do Ti, onde é demonstrado que a utilização de agentes oxidantes assegura a

formação de espécies $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ na superfície das partículas de TiO_2 que interagem com os grupos funcionais utilizados de forma seletiva.

KHEZRI; SHARIAT; TABIBIAN, (2012) estudam a extração de TiO_2 de borra de tintas base água para a sua aplicação na produção de novos produtos. Os autores mostram que a digestão ácida com H_2SO_4 seguida de processo de secagem e centrifugação resultam em uma pré-concentração de até 67% de TiO_2 no resíduo, porém, este método não se mostrou aplicável industrialmente por utilizar grandes quantidades de ácido, além de elevado gasto energético para secar o resíduo.

2.4.2. Afinidade química do TiO_2

Outros estudos abordam as interações que ocorrem entre a superfície do TiO_2 e alguns grupos funcionais, como o estudo da utilização de compósito de grafeno e TiO_2 para pré concentração de fosfolipídios e fosfopeptídeos, mostrando que a superfície do TiO_2 possui afinidade por grupos hidroxilas e fosforilas encontradas em determinadas estruturas. O mecanismo proposto é de que as hidroxilas se ligam ao TiO_2 formando um quelato bidentado enquanto os grupos fosforila se ligam em ponte bidentada (SHEN *et al.*, 2014; ENGHOLM-KELLER; LARSEN, 2011; ERIKSSON *et al.*, 2013).

Já WANG *et al.* (2013), abordam uma nova estratégia de extração de fase sólida utilizando microcolunas com TiO_2 para retenção de RNA onde é confirmada a interação preferencial do TiO_2 com os grupos Cis-Diol contidos no RNA.

2.4.3. Floculação seletiva

A recuperação por métodos hidro metalúrgicos já é bem explorada na literatura, porém bem ineficiente do ponto de vista ambiental. Dessa forma, métodos que buscam agregação e separação dessas partículas de forma ambientalmente amigáveis se tornam cada vez mais exploradas.

Outras literaturas revisadas foram relacionadas a técnicas de floculação seletiva, amplamente utilizadas em tratamento de efluentes residuais, SUOPAJARVI (2015), desenvolveu um estudo avaliando as possíveis aplicações de nanoceluloses modificadas para o tratamento de efluentes, evidenciando as diferenças entre a utilização de floclulantes e coagulantes baseados em sais inorgânicos e moléculas orgânicas. GHIMICI; NICHIFOR (2013), utilizaram a mesma técnica de floculação para avaliar a utilização de dextranas modificadas superficialmente com grupos N-alquil-N,N-dimetill-N-(2-hidroxipropil) cloreto de amônio para precipitar partículas de TiO_2 em água e misturas de água-metanol, mostrando que os diferentes grupos funcionais contidos

nas moléculas orgânicas interagem com as partículas suspensas, influenciando na eficiência da floculação.

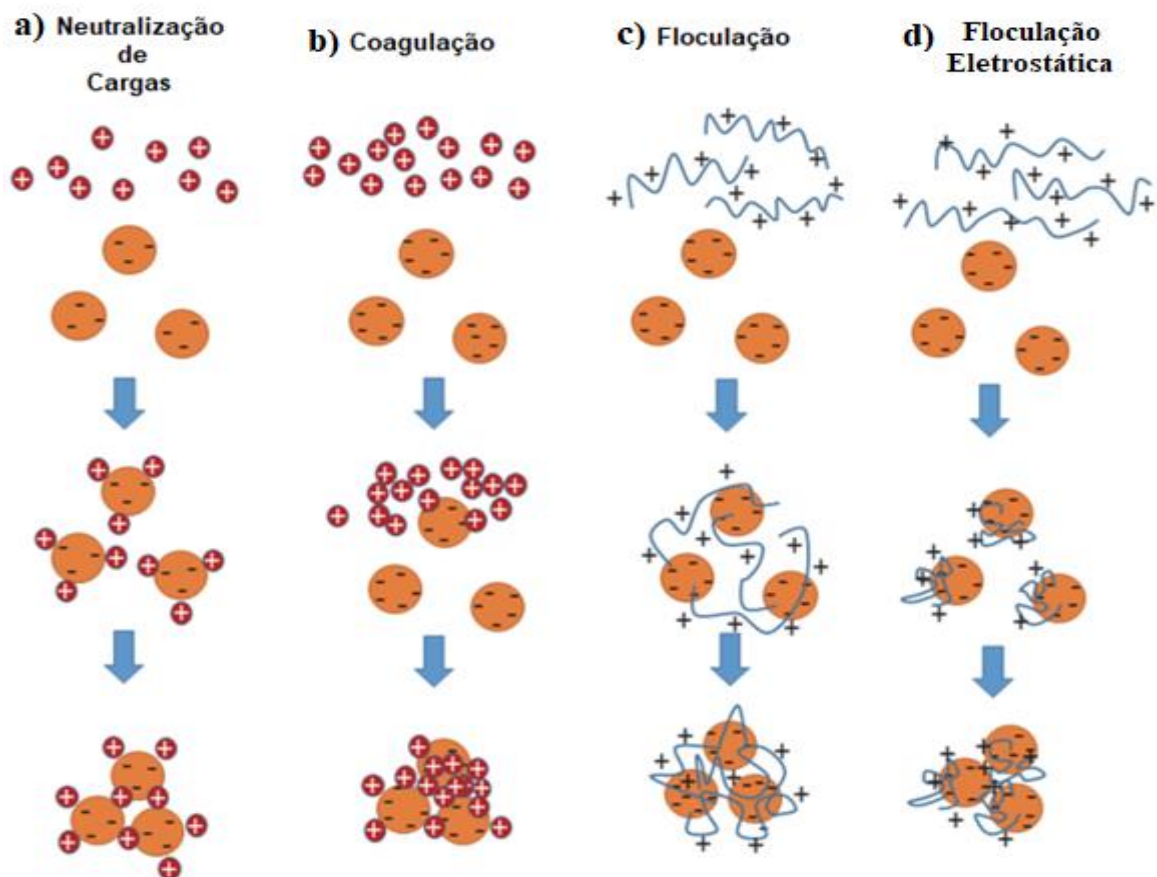
Segundo SUN *et al.* (2020), nos processos de floculação de TiO_2 em meio aquoso, o tamanho de partícula afeta drasticamente a capacidade de floculação do material. O autor ao testar diferentes tamanhos de partículas com distribuição médias de 38nm, 186nm e 357nm, verificou que a dosagem de poliácido acrílico para a floculação varia de acordo com a massa das amostras testadas, mas não em relação à área superficial das partículas, sugerindo que a forma de dosagem de polímeros floculantes fosse em relação a área superficial do floculado e não em relação a massa. Outra observação que SUN *et al.* (2020) faz é de que as diferenças de tamanho de partículas afetam também o potencial zeta das partículas em dispersão aquosa. Isso influencia totalmente a forma a qual as cargas são formadas na superfície das partículas e afetam drasticamente a interação com polímeros floculantes geralmente carregados positivamente. Além disso, como descrito por XIONG *et al.* (2019) ao utilizar diferentes polímeros para flocular e agregar partículas em suspensão, não só a formação de cargas na superfície das partículas influencia na facilidade de agregação, mas conformações espaciais, anisotropia e diferenças nas estruturas cristalinas também. Segundo XIONG *et al.* (2019), o efeito da adição de eletrólitos na floculação de caulinita afeta a conformação e adsorção de polímeros modificados de poliacrilamida que possuem cadeias em suas superfícies que mimetizam os planos basais da caulinita, dessa forma, impedindo ou reduzindo o efeito da floculação da caulinita. Na mesma linha de raciocínio, verifica-se que diferenças morfologias de polímeros podem ser utilizadas para facilitar a seletividade e agregação de outras partículas com diferentes estruturas cristalinas, como por exemplo o TiO_2 proveniente de efluentes.

Dessa forma, os processos de coagulação e floculação são bastante simples e com ótimo custo-benefício do ponto de vista econômico (SONG *et al.*, 2010). Além disso, permitem uma recuperação dos particulados com alta eficiência, com baixa geração de lodo e de resíduos (WANG *et al.*, 2011). Suas principais diferenças estão no tamanho dos agregados produzidos: enquanto a coagulação se baseia na desestabilização coloidal de partículas em suspensão, formando pequenos agregados, a floculação forma flocos maiores que geralmente estão relacionados à maior velocidade de sedimentação (SUOPAJARVI, 2015).

Na Figura 4 são apresentados os mecanismos envolvidos nos processos de coagulação e floculação com sais inorgânicos e moléculas orgânicas. Na Figura 4 a) é mostrado o mecanismo de neutralização de cargas, que ocorre quando há adição de sais inorgânicos carregados positivamente. Os cátions gerados pela ionização dos sais em solução neutralizam as cargas

negativas em torno das partículas, desestabilizando a suspensão coloidal, diminuindo a repulsão eletrostática e consequentemente possibilitando a atração das partículas pelas forças de Wan der Waals. Na Figura 4 b) mostra-se o processo de coagulação, que ocorre quando sais metálicos são adicionados à suspensão em quantidade suficiente para precipitarem em hidróxidos metálicos amorfos.

Figura 4: Mecanismos envolvidos nos processos de floculação e coagulação de partículas com cargas negativas por meio do uso de sais inorgânicos e moléculas orgânicas: a) Neutralização das cargas; b) Coagulação; c) Floculação e d) Floculação eletrostática.



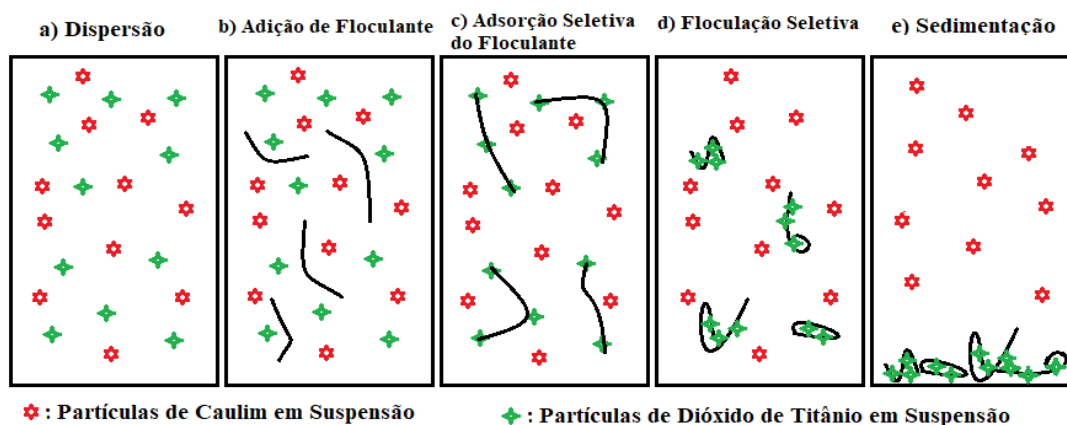
Fonte: Adaptado de SUOPAJARVI, 2015.

As partículas já desestabilizadas devido a neutralização das cargas se agregam a esses hidróxidos, precipitando em conjunto e formando pequenos flocos. Na Figura 4 c) é mostrado o processo de floculação de partículas por polímeros orgânicos. Este tipo de floculação ocorre quando um segmento de polímero é adsorvido na superfície de uma ou mais partículas, sendo que a interação entre a superfície da partícula e os grupos funcionais do polímero é essencial para que ocorra a formação de flocos maiores do que os formados no processo de coagulação. A floculação eletrostática, mostrada na Figura 4 d), ocorre quando o polímero com carga oposta

à da partícula é adsorvido na superfície dela, levando a uma distribuição heterogênea de cargas superficiais. A alta densidade elétrica desses polímeros leva à atração eletrostática entre partículas com cargas opostas, causando agregação e formação de flocos altamente carregados, que consequentemente vão atrair outras partículas levando a floculação total das espécies em suspensão. (SUOPAJARVI, 2015; HOCKING; KLIMCHUK; LOWEN, 1999)

Os estudos de LARROYD (2001) e SAMPAIO (2003) também relacionados à floculação e coagulação, mostram que com o uso de espécies floclantes específicas, é possível controlar de forma seletiva os processos de floculação. São reportadas grandes eficiências na remoção seletiva de TiO_2 de suspensões de Caulim utilizados como pigmentos na indústria de papel (LARROYD; PETTER; SAMPAIO, 2002). Na Figura 5 são mostradas as etapas do processo de floculação seletiva de TiO_2 em suspensão de caulim, na Figura 5 a) é mostrada a etapa de dispersão, onde todos os sólidos estão dispersos na mistura de caulim e dióxido de titânio, na Figura 5 b) é apresentada a etapa de adição do polímero floclante, na Figura 5 c) mostra-se as interações entre os polímeros floclantes e as partículas alvo, neste caso, as partículas de dióxido de titânio, que ao interagir, sofrem o processo de agregação e começam a floclular de forma seletiva (Figura 5 d).

Figura 5: Etapas envolvidas no processo de floculação seletiva: a) Dispersão das diferentes partículas na suspensão; b) Adição da espécie floclante na dispersão; c) Adsorção seletiva do floclante em partículas específicas da mistura; d) Floculação seletiva das partículas que interagiram com o floclante e e) Sedimentação dos flocos gerados pela interação seletiva entre floclante e partícula.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em LARROYD, 2001.

Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas com elevadas massas molares apresentaram interações seletivas com as partículas de minerais titaníferos. A adsorção do mineral e do polímero é regida pelas interações ácido/base e ligações de hidrogênio uma vez que há presença

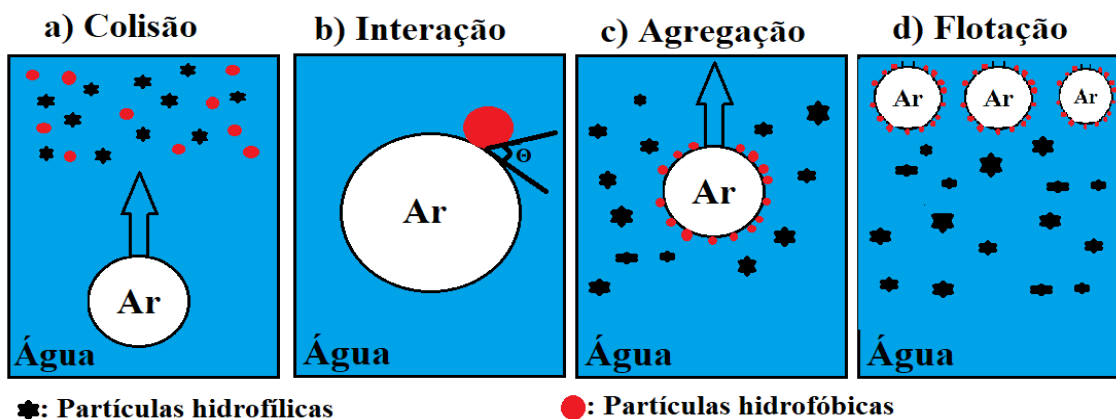
de ambos os íons $\text{TiOH}^{-1/3}$ e de $\text{TiOH}^{+1/3}$ na superfície irregular do dióxido de titânio (LARROYD, 2001; SAMPAIO, 2003; LARROYD; PETTER; SAMPAIO, 2002; BALTAR; FREITAS; FRANCA, 2018; BERANEK, 2011). Em seguida, após a formação de grandes flocos, inicia-se o processo de sedimentação (Figura 5 e), que permite separar duas fases da dispersão, com as partículas de caulim em suspensão e as de dióxido de titânio precipitadas.

2.4.4. Flotação Seletiva

SHEN (1998) e RUBIN; HABERKOST (1978) já mostraram a possibilidade da utilização da técnica de flotação por espuma para separar o TiO_2 coloidal de dispersões aquosas. Os autores apontam que com otimizações na dosagem e tipo de coletor (cloreto de 1-dodecilmiridina, lauril sulfato de sódio, brometo de cetil trimetil amônio), pH, força iônica da solução e fluxo de ar, é possível flotar 99% do TiO_2 coloidal (tamanho das partículas entre 30nm e 70nm) (SHEN, 1998; MIETTINEN; RALSTON; FORNASIERO, 2009).

RAMANCHANDRA RAO (2006) define a técnica de flotação por espuma como um processo que se baseia no arraste e separação de partículas sólidas dispersas em um líquido por meio de bolhas de ar introduzidas no sistema, mantendo em dispersão aquosa outras partículas com diferentes propriedades físico-químicas. Há também a flotação reversa, que arrasta as partículas indesejadas e mantém em suspensão o material a ser concentrado. Para que o processo de flotação ocorra, a partícula a ser flotada deve possuir caráter hidrofóbico enquanto as partículas que ficarão em suspensão devem ser hidrofílicas.

Figura 6: Etapas envolvidas no processo de flotação: a) Processo de colisão entre partículas em suspensão e bolhas introduzidas no sistema, b) Interação entre partículas hidrofóbicas na interface ar-água das bolhas do sistema, c) Agregação de partículas nas bolhas e arraste do material, d) flotação e separação de partículas hidrofóbicas das partículas hidrofílicas em suspensão.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em ANDRADE, 2014.

Na Figura 6 a) é mostrada a primeira etapa do processo de flotação, que é onde ocorrem as colisões entre as partículas em suspensão e as bolhas introduzidas no sistema. Essa etapa do mecanismo de flotação é baseada em probabilidade conforme descrita na equação 7. (LIMA; VALADÃO; PERES, 2013):

$$P_f = P_c * P_a * P_s \quad (7)$$

Onde: P_f = Probabilidade de Flotação

P_c = Probabilidade de colisão entre partículas

P_a = Probabilidade de adesão

P_s = Probabilidade de formação de agregado estável (capaz de suportar a turbulência do sistema)

Além disso, diversos autores relacionam a probabilidade de colisão entre partículas com a eficiência de colisão que está baseada em propriedades como tamanho de partícula e tamanho das bolhas do sistema conforme descrita pela equação 8. (LIMA; VALADÃO; PERES, 2013):

$$E_c = (d_p / d_b)^2 \quad (8)$$

Onde: E_c = Eficiência de colisão

d_p = diâmetro de partícula

d_b = diâmetro da bolha

Na Figura 6 b) é mostrada a interação partícula-bolha formada no sistema devido as diferenças de afinidade das partículas, CRAWFOR; QUINN (2017) estudam essas propriedades para separar diferentes tipos de microplásticos poluidores em efluentes. As diferentes estruturas químicas dos plásticos levam a diferentes níveis de afinidade por água, o que permite a sua separação por técnica de flotação por espuma. Após a etapa de interação partícula-bolha, ocorre a agregação dessas partículas na interface ar-água conforme mostrado na Figura 6 c), que são arrastadas para parte superior da dispersão devido a diferença de densidade entre as bolhas e o restante do sistema. Na Figura 6 d) é apresentada a etapa final de separação das partículas, onde são formadas duas fases estáveis, uma na parte superior onde apresenta-se a espuma agregada das partículas hidrofóbicas do sistema e outra fase baseada na dispersão aquosa com o restante das partículas suspensas (ANDRADE, 2014).

Ao mesmo tempo em que o processo de flotação ocorre, diversos fatores influenciam as interações do sistema como reportados por ANDRADE (2014), que evidencia a velocidade de rotação no impedimento na célula de flotação tendo grande influência na flotação de minério

fosfático. Andrade relaciona a velocidade do impedimento à estabilidade hidrodinâmica do sistema, mostrando que há uma velocidade ótima que mantém constante a formação de espuma sem aumentar a turbulência que ocasiona a desestabilização das bolhas. Além de fatores mecânicos, há fatores que influenciam nas propriedades físico-químicas das partículas e dispersão, consequentemente influenciando o processo como um todo (ANDRADE, 2014). Esses agentes são definidos por HALDAR (2018), como: depressores, espumantes, reguladores e coletores. Os agentes depressores são compostos químicos adicionados à flotação para manter hidrofílica a superfície de um ou mais minerais, impedindo sua adsorção na interface da bolha; os espumantes são responsáveis por estabilizar a espuma de flotação até que ela seja retirada do sistema. Isso é necessário para que as bolhas tenham força para “arrastar” as partículas para a superfície da suspensão; os reguladores são agentes controladores de pH. O controle de pH é necessário, porque é responsável pela formação de cargas negativas ou positivas nas superfícies das partículas, o que definirá o tipo de interação predominante no processo.

Os agentes coletores são tensoativos adicionados para tornar algumas partículas mais hidrofóbicas, facilitando a adsorção seletiva na interface sólido/líquido (ANDRADE, 2014). A utilização desses agentes é fundamental para tornar seletivo o processo de separação em alguns sistemas (LIMA, 2017; RUBIN; HABERKOST, 1973; MATHUR, 2002). Na separação de minérios de terras raras, a contaminação por minérios contendo Ca é comum, e a utilização de técnicas de micro flotação, com auxílio de coletores seletivos tais como o ácido benzohidroxâmico possuidor de grupos funcionais N-O que interagem via conformação ligante monodentada com os átomos de cálcio (Ca), já foram estudados a fim de se obter uma separação seletiva de minérios de Ca como contaminantes (ESPIRITU *et al.*, 2017). O oleato de sódio também se demonstra um ótimo agente coletor para minérios contendo Ca devido sua quimissorção na superfície do minério.

Outra abordagem seria a utilização de depressores seletivos no processo de flotação. Mesmo em misturas de minérios de Ca quimicamente similares, dosagens otimizadas de silicato de sódio e carbonato de sódio em situações ideais de pH se demonstraram efetivas para uma depressão de minérios contendo Ca (FILIPPOV *et al.*, 2018). Outros estudos envolvendo micro flotação dos minérios calcita, dolomita, piroxênio e vermiculita mostram que polissacarídeos como o amido e carboximetilcelulose possuem alta seletividade para carbonatos, confirmando até a adsorção preferencial do amido sobre o minério de calcita (CaCO_3) quando comparado com a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) devido a formação de complexos entre o amido e os íons de Ca^{2+} (NUNES; PERES, 2011).

3. Objetivo

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia para recuperação do dióxido de titânio da água de lavagem de tanques da indústria de tintas, resíduo desse resíduo quem contém diversos componentes, como cargas minerais, compostos orgânicos voláteis, polímeros, tensoativos, e outros materiais oriundos da composição de tintas imobiliárias base água, tornando complexa a recuperação seletiva de materiais dessa matriz.

3.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos seguem listados abaixo:

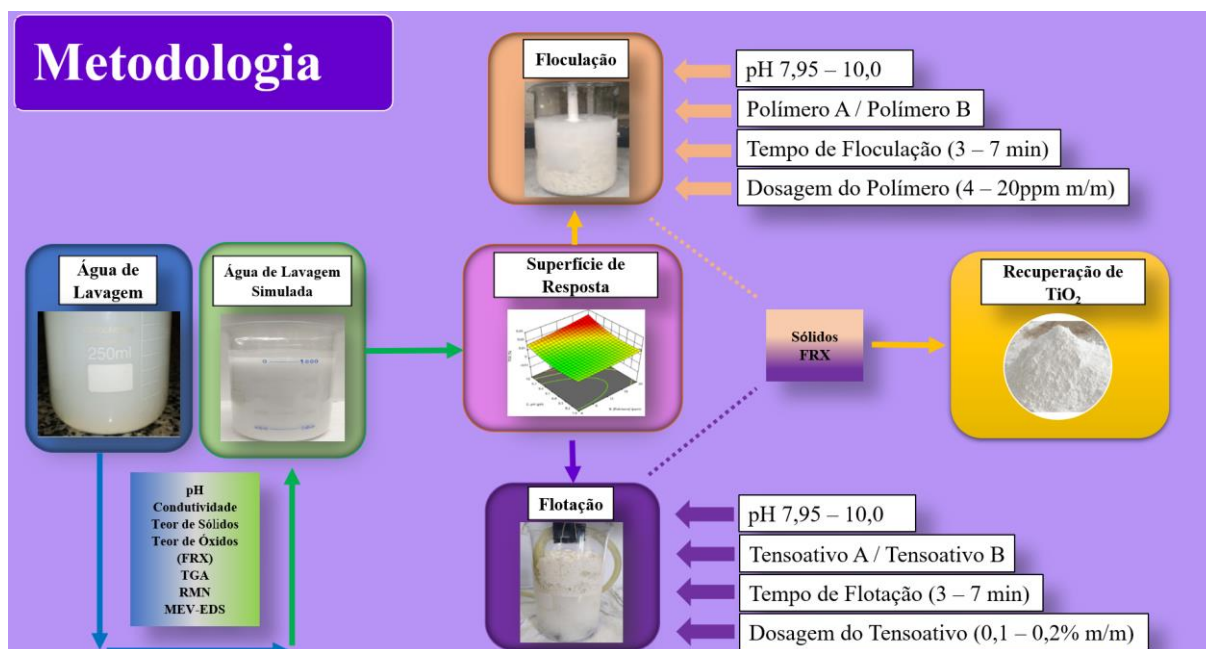
- Caracterizar a água de lavagem de tanques da indústria de tintas;
- Avaliar as técnicas de floculação seletiva e flotação seletiva, com diferentes variáveis quanto a seletividade para com o TiO_2 na matriz trabalhada;
- Avaliar a recuperação de TiO_2 com a metodologia proposta.

4. Materiais e Métodos

Este trabalho foi estruturado considerando as seguintes etapas:

- A caracterização da água de lavagem de tanques da indústria de tintas;
- A simulação da água de lavagem baseado na caracterização inicial;
- A realização de ensaios de floculação e flotação seletiva em água de lavagem simuladas e suas respectivas caracterizações;
- A criação e validação de modelos estatísticos referentes as técnicas e variáveis utilizadas;
- A determinação da recuperação de TiO_2 da matriz de água de lavagem por meio do uso da metodologia proposta;
- Todos os ensaios foram realizados na empresa AkzoNobel - Mauá.

Um esquema ilustrativo da sequência metodológica é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Esquema da metodologia ilustrando as diferentes fases do trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1. Materiais

A água de lavagem de tanques da indústria de tintas foi obtida de uma empresa multinacional da área de tintas e sua composição foi determinada conforme a metodologia apresentada no item 4.2.1.

Para o preparo da água de lavagem simulada, foram utilizados os materiais descritos na Tabela 6, sendo todos os componentes químicos fornecidos pela própria empresa de tinta e seu preparo e caracterização realizados conforme metodologias apresentadas nos itens 4.2.2 e 4.2.1, respectivamente.

Tabela 6: Composição da água de lavagem simulada.

Componentes	%
Água	97,80
Dispersão Polimérica Acrílica (55% sólidos)	0,250
Antiespumante	0,004
Poliacrilato de Sódio	0,004
Espessante Acrílico	0,102
TiO ₂ – Rutilo (400nm)	0,150
CaCO ₃ moído	0,600
CaCO ₃ precipitado	0,800
Diatomita - SiO ₂	0,250
Conservante interno	0,004
Conservante de filme seco	0,004
Tensoativo não iônico	0,002
2,2,4-Trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato	0,015
Solução Hidróxido de Amonia 30%	0,015

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos processos de floculação foram utilizados dois polímeros do tipo poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas obtidos da empresa Produquímica Indústria e Comercio. O primeiro uma solução aquosa com 30% de ativos, de massa molar de 6×10^6 g.mol⁻¹ e fração hidrolisada de 5% (Sigmapol N100) denominado de polímero A e o segundo, na forma de grânulos com massa molar de 1×10^7 g.mol⁻¹ e fração hidrolisada de 10% (Omegafloc C 150) intitulado de polímero B, a metodologia é apresentada no item 4.1.1.

Quanto ao processo de flotação, cuja metodologia é apresentada no item 4.2.4., utilizou-se dois tensoativos: a) um tensoativo catiônico cloreto de cetil trimetil amônio (AMMONYX[®] CETAC) obtido da empresa Stepan Company (Tensoativo A) e b) o tensoativo aniônico lauril éter sulfato de sódio derivado de álcool graxo sintético etoxilado com 2 mols de EO (STEOL[®] 23-2s.30 CP-F) (Tensoativo B).

A água de lavagem de tanques da indústria de tintas final utilizada para a avaliação da recuperação e pureza do TiO₂ foi obtida de uma empresa multinacional da área de tintas e foi preparada e caracterizada conforme metodologia descrita no item 4.2.2.2.

4.2. Metodologia

4.2.1. Caracterização da água de lavagem

Vinte e seis amostras de água de lavagem de tanques de fabricação de tintas decorativas foram coletadas ao longo de um período de quatro meses. As amostras de 300mL foram armazenadas em recipientes plásticos sob refrigeração de 5°C e foram caracterizadas quanto aos seus valores de pH, condutividade elétrica, teor de sólidos, teor de óxidos (FRX), análise de termogravimetria para determinação quantitativa de suas frações (TGA), bem como por ressonância magnética nuclear ¹H (RMN) para determinação qualitativa dos compostos orgânicos presentes e por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) para verificação da morfologia dos sólidos, conforme descritos pelos itens 4.1.3.1. ao 4.1.3.7.

4.2.2. Água de lavagem

4.2.2.1. Simulação de água de lavagem

A partir dos resultados da caracterização das águas de lavagem de tanques da indústria de tintas (resultados apresentados no item 5.1), formulou-se um material com características e propriedades similares. Para a determinação das quantidades das demais matérias primas inclusas na composição que não foram determinados pela caracterização, foram utilizados

como referência, os princípios de formulação de tintas descritos por FAZENDA (2005), estando a composição completa da água de lavagem de tanques simulada em laboratório descrita na Tabela 6, para o controle de pH e condutividade elétrica do material feito em laboratório foram utilizados HCl 1M, CaCl₂ e NaCl.

4.2.2.2. Água de lavagem de tanques da indústria de tintas final

10 amostras de 500g de água de lavagem de tanques de diferentes dias de produção foram obtidas e misturadas a fim de se obter uma única amostra com maior representatividade. A amostra foi caracterizada conforme os itens 5.1.1., 5.1.2., 5.1.3. e 5.1.4. para assegurar que ela estivesse de acordo com a caracterização realizada no item 4.2.1. antes de ser utilizada nos ensaios de flotação final para obtenção da recuperação e pureza de TiO₂

4.1.1. Flocculação Seletiva

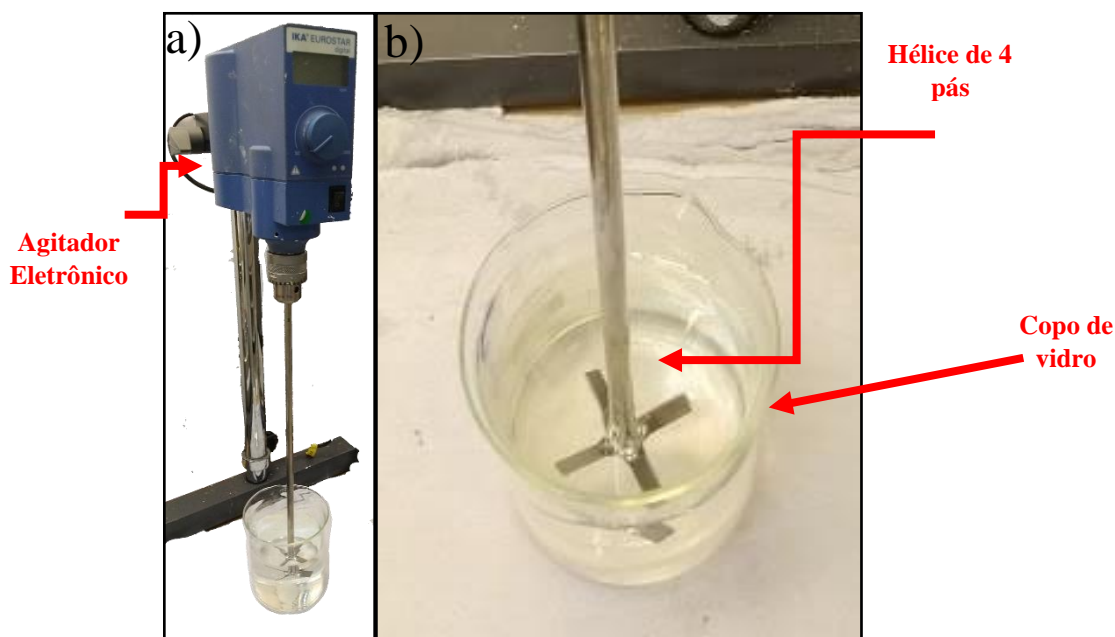
4.1.1.1. Metodologia de Superfície de Respostas – Flocculação Seletiva

A fim de entender os mecanismos responsáveis pela seletividade no processo de flocculação do efluente, foi escolhida a metodologia de análise de superfície de resposta, uma representação geométrica de respostas em função de variáveis independentes, gerando modelos de contornos de uma a duas dimensões dependendo dos fatores utilizados para descrever o espaço experimental. Os experimentos na superfície de resposta incluem pontos centrais em conjunto com pontos centrais nos vértices e faces, permitindo que as respostas sejam ajustadas as equações quadráticas e cúbicas, sendo ideal para experimentos sequenciais, permitindo grande quantidade de informação para testar a falta de ajuste com um número razoável de ensaios (WAGNER *et al.*, 2014; KORBAHTI; AKTAS; TANYOLAC, 2007). Dessa forma, 3 fatores numéricos contínuos e 1 fator nominal categórico foram aplicados usando o *Design-Expert 12.0*. As variáveis tempo de agitação (x1), concentração de polímero (x2), pH do sistema (x3) e tipo de polímero (x4) foram modificadas nas faixas 3 - 7 minutos, 4 - 20 ppm, 7,95 – 10,02 pH, M_w $6 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e 5% de fração hidrolisada (Polímero A) – M_w $1 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$ e 10% de fração hidrolisada (Polímero B) respectivamente. Os parâmetros foram determinados baseados na literatura. Vinte e três experimentos incluindo repetições para o cálculo do erro puro foram criados de forma aleatória como previsto pela metodologia. A Tabela 9 descreve a nomenclatura e as condições de cada dos ensaios realizados.

4.1.1.2. Ensaios de Floculação

Após a definição de cada variável pela metodologia de superfície de resposta, os experimentos de floculação, ilustrado pelo aparato mostrado na Figura 8, foram realizados conforme os seguintes procedimentos:

Figura 8: Esquema de floculação feito em laboratório a) Agitador eletrônico, b) copo de vidro mostrando a disposição da hélice de 4 pás.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- Para cada experimento, 200g da água de lavagem simulada foram pesados em um Becker de vidro de 250mL;
- Cada Becker com 200g de dispersão aquosa foi posicionado cuidadosamente embaixo de agitador de hélice eletrônico Eurostar 20 IKA digital com hélice de 4 pás (2,5cm) acoplada sob agitação de 400rpm;
- O ajuste de pH das dispersões foi realizado com solução de NaOH 1M adicionada gota a gota. O pH foi medido com pHmetro AJX-511 ph Metro digital – AJ Micronal;
- Para a adição dos flocculantes, primeiramente foram preparadas duas soluções de 100ppm com os polímeros de massa molar $6 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e 5% de fração hidrolisada e $1 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$ e 10 % de fração hidrolisada;
- As soluções foram pesadas e adicionadas gota a gota na dispersão aquosa com o auxílio de micropipetas volumétricas até completarem as concentrações indicadas;
- Após a adição completa dos polímeros, o tempo de dispersão estipulado pela superfície de resposta foi atendido com o auxílio de um cronômetro;

- Após o término da dispersão, foram aguardados 10 minutos para a coleta da fração sobrenadante;
- As frações coletadas foram caracterizadas conforme metodologias descritas nos itens 4.1.3.3 e 4.1.3.4.

4.1.2. Flotação Seletiva

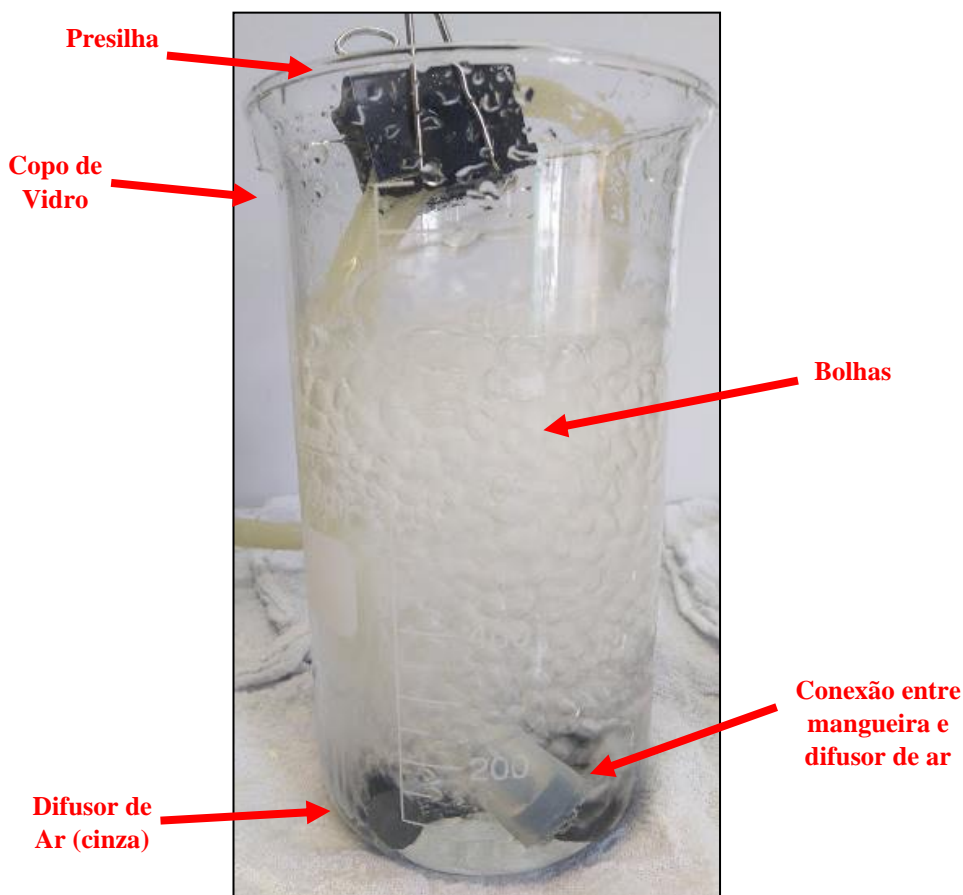
4.1.2.1. Metodologia de Superfície de Respostas – Flotação Seletiva

Similarmente ao processo de floculação, foi utilizada a metodologia de análise de superfície de resposta para avaliação dos fatores no processo de flotação seletiva. Sendo assim, 3 fatores numéricos contínuos e 1 fator nominal categórico foram aplicados usando o *Design-Expert 12.0*. As variáveis tempo de agitação (x1), concentração de tensoativo (x2), pH do sistema (x3) e tipo de tensoativo (x4) foram modificadas nas faixas 3 - 7 minutos, 0,1 - 0,2%, 7,95 – 10,02 pH, tensoativo catiônico cloreto de cetil trimetil amônio (Tensoativo A) – tensoativo aniônico lauril éter sulfato de sódio derivado de álcool graxo sintético etoxilado com 2 mols de EO (Tensoativo B) respectivamente. Os parâmetros foram determinados baseados na literatura. Vinte e quatro experimentos incluindo repetições para o cálculo do erro puro foram criados de forma aleatória como previsto pela metodologia. A Tabela 10 descreve a nomenclatura e as condições de cada dos ensaios realizados.

4.1.2.2. Ensaios de Flotação

Conforme ilustrado na Figura 9, os experimentos de flotação foram realizados sequencialmente de acordo com a definição de cada variável pela metodologia de superfície de resposta.

Figura 9: Esquema de coluna de flotação feita em laboratório.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguem os procedimentos adotados:

- Para cada experimento, 300g da água de lavagem simulada foram pesados em um Becker de vidro de 1000mL;
- Cada Becker com 300g de dispersão aquosa foi posicionado cuidadosamente embaixo de agitador de hélice eletrônico Eurostar 20 IKA digital com hélice de 4 pás (2,5cm) acoplada sob agitação de 200rpm;
- O ajuste de pH das dispersões foi realizado com solução de NaOH 1M adicionada gota a gota. O pH foi medido com pHmetro AJX-511 ph Metro digital – AJ Micronal;

- Os tensoativos foram pesados e adicionados à água de lavagem simulada com o auxílio de micropipetas volumétricas até completarem as concentrações indicadas;
- Após a adição completa dos tensoativos, o Becker foi posicionado sob a bancada;
- Uma mangueira de silicone com 2cm de espessura foi conectada à um difusor de ar tipo cortina para aquários com 20cm de comprimento e 1cm de espessura;
- Em seguida, o difusor foi colocado em forma de espiral no fundo do becker e preso com o auxílio de uma presilha;
- A mangueira foi conectada a uma linha de ar comprimido laboratorial e em seguida foi borbulhado ar no sistema;
- O tempo de flotação estipulado pela superfície de resposta foi atendido com o auxílio de um cronômetro;
- Durante o processo e após o término do processo de flotação, a espuma formada foi retirada pela parte de cima do copo.
- A espuma foi armazenada em recipientes de plástico de 18L e em seguida misturada manualmente com o auxílio de uma espátula para que houvesse a quebra das bolhas;
- As frações coletadas foram caracterizadas conforme metodologias descritas nos itens 4.1.3.3 e 4.1.3.4.

4.1.3. Caracterização de Materiais

4.1.3.1. Determinação de pH

A fim de obter informações sobre o ambiente iônico da amostra, alíquotas de aproximadamente 50g foram coletadas após vigorosa homogeneização e estabilizada em temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em um Becker de 100mL. Em seguida, o pH foi medido por meio de eletrodo de pH de vidro conectado ao equipamento AJX-511 pHMetro Digital – AJ Micronal Comércio, Serviço, Importação, Exportação de Equipamentos de Laboratório previamente calibrado com soluções tampões pH 4, pH 7 e pH 10. Os valores de pH das amostras foram anotados após estabilização das medidas e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.1.3.2. Determinação de Condutividade Elétrica

Para determinação de íons na amostra, uma alíquota de 50g foi coletada e colocada em um Becker de 100mL. As amostras foram estabilizadas em temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e em seguida tiveram suas condutividades elétricas (mS/cm) medidas por meio de eletrodo de condutividade

conectado ao equipamento AJX-511 pHMetro Digital – AJ Micronal Comércio, Serviço, Importação, Exportação de Equipamentos de Laboratório previamente calibrado com soluções de calibração de condutividade. Os valores de condutividade elétrica das amostras foram anotados após estabilização das medidas e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.1.3.3. Determinação de Teor de Sólidos

Com a finalidade de estabelecer a quantidade de materiais sólidos nas amostras, uma alíquota de cerca de 1g (de cada amostra vigorosamente homogeneizada) foi pesada com auxílio de balança Semi-Analítica 510g – 0,001g / Marte Ad500 e colocada em um prato de alumínio previamente pesado. Em seguida, o prato de alumínio com a amostra foi levado para dentro de uma estufa a uma temperatura de 135°C e seco por 2h. Após isso o peso do prato de alumínio contendo a amostra seca foi medido novamente e por fim, calculou-se o teor de sólidos conforme a equação 9:

$$T_s = (100 * (P_a + P_b) - (P_b)) / P_c \quad (9)$$

Onde: T_s = Teor de sólidos em %

P_a = Peso da amostra após secagem

P_b = Peso do prato de alumínio

P_c = Peso da amostra tal qual

Todos os ensaios de teor de sólidos foram realizados em triplicata.

4.1.3.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Uma alíquota de cerca de 10g da amostra é vigorosamente homogeneizada e colocada dentro de um copo plástico com membrana de 12µm de polipropileno. Em seguida, cada copo é colocado dentro da câmara de análise do equipamento de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva S2 Ranger – Bruker do Brasil e analisados sob atmosfera de Hélio. A matriz utilizada para a análise é de H₂O e os valores de teor de sólidos de cada amostra são necessários para a normalização dos resultados de teores dos óxidos encontrados. Os ensaios de fluorescência de Raios-X foram feitos em duplicatas.

4.1.3.5. Análise de Termogravimetria (TGA)

A fim de quantificar as frações voláteis, não voláteis orgânicas e inorgânicas cerca de 30mg de amostra previamente homogeneizado foi colocado sob o porta amostra de um equipamento

de análise de termogravimetria Q50 – TA Instruments, Inc. O fluxo de gás foi de 60mL/min e a atmosfera usada foi de N₂. A temperatura inicial da balança foi de 25°C com rampa de aquecimento de 20°C/min até 900°C e mantendo nesta temperatura por 5 minutos antes de finalizar a medida.

4.1.3.6. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras de efluentes foram homogeneizadas e colocadas em tubo de centrifuga com 1g de acetona. Em seguida, cada tubo foi colocado no rotor de uma Centrifuga de Alta Velocidade Hitachi CR22N e centrifugado a 15000rpm a 5°C por 15 minutos. Após o término do processo de centrifugação, a fase sobrenadante do tubo de centrifuga foi despejado em uma bandeja de alumínio e deixado para secar a temperatura ambiente por 8 horas. Após a secagem, 500µL de D₂O ou CDCl₃ foram adicionados à bandeja de alumínio e homogeneizados com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, em seguida as soluções com os respectivos solventes deuterados foram transferidos para um tubo de quartzo de RMN. Para as amostras de tensoativos, os materiais foram secos em estufa a 125 °C por 1 hora e em seguida solubilizados em 500µL de D₂O. Para a amostra de extração de tensoativos e polímero da água de lavagem final, os materiais foram secos em estufa a 125 °C por 1 hora e em seguida solubilizados em 500µL de CDCl₃. A partir dessas soluções obtiveram-se espectros de RMN de ¹H e ¹³C. Através destes espectros são obtidos os deslocamentos químicos, que são correlacionados com a estrutura química dos componentes das amostras, sendo assim possível a elucidação qualitativa e quantitativa de espécies orgânicas.

4.1.3.7. Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas em um microscópio de bancada TM 3000 da Hitachi South America Ltda com Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplada. As amostras após secagem em um prato de alumínio, foram recortadas em placas de 2cm x 2cm e em seguida foram presas num adesivo de carbono com fita condutora de cobre, as imagens foram obtidas com aceleração de voltagem de 15kv.

4.1.4. Determinação de pureza e recuperação de TiO₂

Para determinação de pureza e recuperação do TiO₂ nos processos de avaliação final do trabalho, foram adotados os seguintes procedimentos:

- A técnica de flotação foi realizada conforme metodologia descrita no item 4.1.2.2;

- O material flotado foi pesado e caracterizado conforme metodologias descritas nos itens 4.1.3.3. e 4.1.3.4. após 1 e 7 minutos de processo;

A determinação da recuperação do TiO_2 foi realizada conforme equação 10:

$$Ra = (100 * a * b) / (c * d) \quad (10)$$

Onde: Ra = Recuperação de TiO_2 em %

a = Teor de TiO_2 (%) na alíquota retirada no material flotado até o momento

b = Quantidade de material flotado até o momento (g)

c = Teor de TiO_2 (%) na água de lavagem de tanques da indústria de tintas final

d = Quantidade de água de lavagem de tanques da indústria de tintas final antes do processo

A determinação da pureza do TiO_2 recuperado foi calculado conforme a equação 11 mostrada abaixo:

$$Pa = (100 * a) / (Ts) \quad (11)$$

Onde: Pa = Pureza de TiO_2 em %

a = Teor de TiO_2 (%) na alíquota retirada no material flotado até o momento

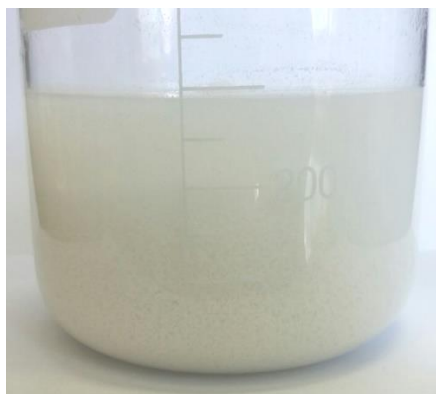
Ts = Teor de sólidos em %

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da água de lavagem

Procurou-se avaliar estatisticamente o perfil da água de lavagem de tanques da indústria de tintas (Figura 10) buscando investigar o comportamento deste ao longo de um período de quatro meses. Foram analisados o pH, a condutividade, o teor de sólidos, a fluorescência de raios X, a análise de termogravimetria e a ressonância magnética de próton.

Figura 10: Imagem da água de lavagem de tanques da indústria de tintas base água.

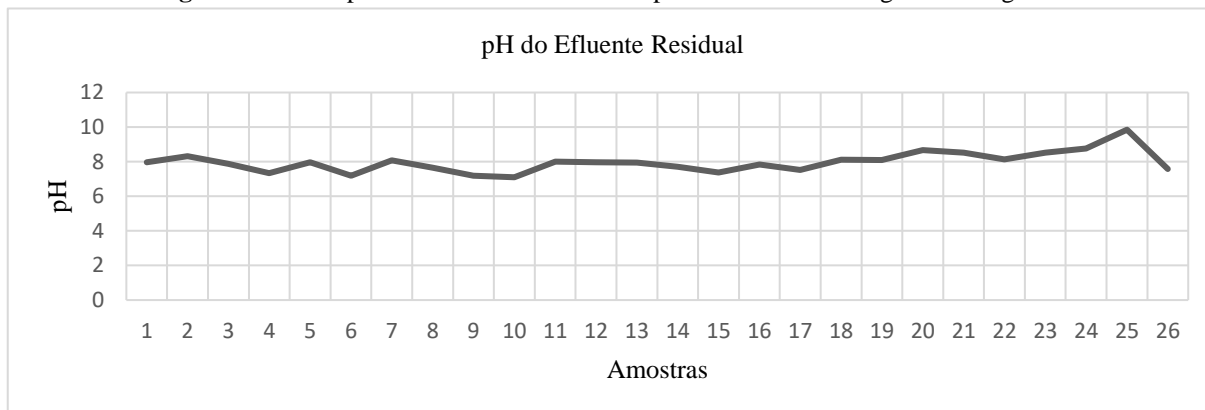


Fonte: elaborado pelo autor.

5.1.1. pH

Os resultados de pH da água de lavagem ao longo dos quatro meses estão apresentados na Figura 11.

Figura 11: Acompanhamento das medidas de pH das amostras de água de lavagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

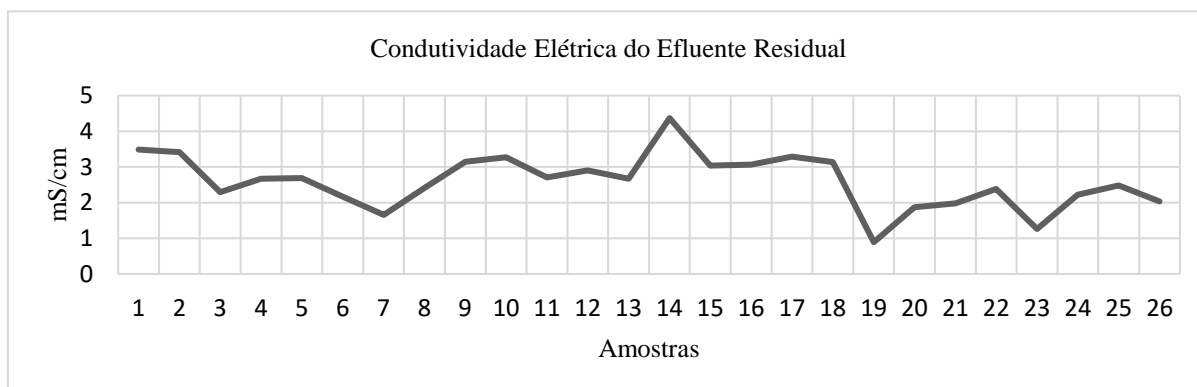
Observa-se que os valores de pH variaram entre 7,1 e 9,0 com baixa variação na incerteza das medidas, obtendo-se um valor mediano de 7,98. SOUSA (2014) & NASCIMENTO (2013) reportaram valores de pH que corroboram com os resultados obtidos neste trabalho.

Esses valores mostram a tendência de caráter alcalino da água de lavagem, que remete aos principais componentes do material, partículas minerais em sua maioria baseadas em óxidos metálicos, que conforme reportados por BROWN *et al.* (1999), ao entrar em contato com a água, sofrem hidrólise, formando hidróxidos metálicos e aumentando o pH da solução aquosa.

5.1.2. Condutividade elétrica

Na Figura 12 se encontram as medidas de condutividade elétrica da água de lavagem ao longo do tempo monitorado.

Figura 12: Acompanhamento das medidas de condutividade elétrica (mS/cm) das amostras de água de lavagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verificou-se que todas as amostras analisadas apresentam condutividade elétrica maior do que 0,800mS/cm, sendo que a média entre todas as medidas foi de 2,59mS/cm. Esse comportamento mostra que a água de lavagem possui em sua composição diversas espécies, sejam elas catiônicas e/ou aniônicas até as orgânicas contendo cargas, como por exemplo os surfactantes que contribuem para a estabilização das tintas. As espécies presentes podem sofrer dissociação em ambiente aquoso, como sais utilizados como dispersantes eletrostáticos ou até mesmo íons provenientes do processo de hidrólise das superfícies dos óxidos metálicos como já reportados por PRIETO *et al.* (2001). O autor estudou um método rápido para determinação da concentração de íons metálicos em efluentes laboratoriais e relacionou com a quantidade de óxidos metálicos contidos na dispersão com os valores de condutividade elétrica, mostrando a influência da composição do efluente quanto ao seu ambiente iônico e consequentemente estabilização coloidal.

5.1.3. Teor de sólidos totais

A Figura 13 apresenta os valores obtidos nos ensaios de determinação de teor de sólidos totais das amostras de efluentes residuais.

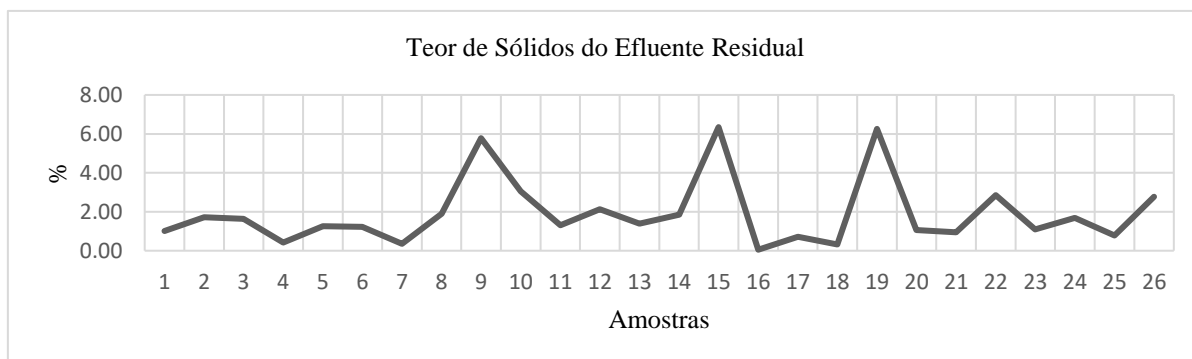


Figura 13: Acompanhamento dos teores de sólidos totais (% m/m) das amostras de água de lavagem.
Fonte: Elaborado pelo autor.

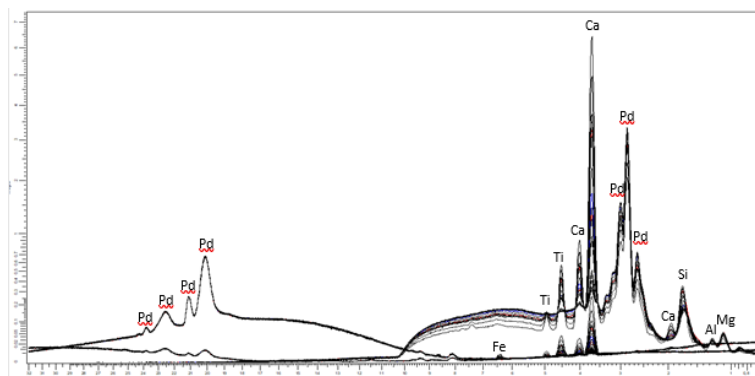
É possível observar que ao longo do período monitorado, os teores de sólidos tiveram variações entre 0,05% e 6,35%, com uma média de 1,92%. Esses valores de teores de sólidos encontrados são muito mais elevados do que valores reportados em outros estudos referentes a efluentes oriundos do processo de fabricação de tintas, que geralmente variam entre 0,05% e 0,38% (IBRAHIM, 2012; ANIVIKAIYE *et al.*, 2019; MOHTASHAMI, 2018). Em contrapartida, são valores muito baixos quando comparados com estudos referentes a processos de floculação seletiva e separação de óxidos minerais, que tem teor de sólidos em torno de 35%

(LARROYD, 2001). Isso indica que diversos fatores poderão interferir no processo de floculação e interação desses compostos em suspensão.

5.1.4. Teor de óxidos por fluorescência de raios X (FR-X)

Na Figura 14 está plotada a sobreposição de todos os espectros de fluorescência de raios X. Observa-se que nos espectros obtidos foram identificados óxidos como TiO_2 , CaCO_3 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O e Cl_2 . Tais componentes são amplamente utilizados na fabricação de tintas, como caulins, carbonatos de cálcio, aluminossilicatos e diatomita, conforme descrito por CHRISTENSEN (2015) que estudou também a influência de diferentes composições de tintas nas propriedades de brilho e espalhamento. Isso confirma que a água de lavagem tem composição inorgânica similar à uma tinta aquosa decorativa (KUMAR; MANDRE, 2017).

Figura 14: Sobreposição dos espectros de fluorescência de raios-x obtidos por espectrômetro com tubo de Pd das amostras de água de lavagem entre Nov/2018 e Mar/2019 com assinalação dos elementos químicos identificados



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 7 estão descritos os valores quantitativos dos componentes identificados na água de lavagem. É possível verificar que o TiO_2 , CaCO_3 e SiO_2 são constantes durante o monitoramento ao longo do tempo apresentando médias de 1,36%, 0,16% e 0,22%, respectivamente. Estes valores são muito aquém quando comparados com valores reportados em literatura (KUMAR; MANDRE, 2017). Ao verificar estudos de floculação seletiva de óxidos, as matrizes encontradas são muito diferentes com teores de sólidos muito acima do que os encontrados neste trabalho (KUMAR; MANDRE, 2017). Quanto a estudos relacionados a floculação e coagulação de efluentes residuais industriais, o mais comum é o estudo de fatores que maximizem a floculação total da dispersão, sem foco na recuperação, e/ou seletividade de uma espécie específica (ABOULHASSAN *et al.*, 2014).

Tabela 7: Teores dos óxidos identificados nas amostras de água de lavagem entre Nov/2018 e Mar/2019 normalizados em relação ao teor de sólidos obtido para cada amostra.

Amostra	CaCO ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Cl ₂ (%)
1	0,550	0,190	0,050	0,150	-	-	0,070	-
2	1,000	0,310	0,410	-	-	-	-	-
3	0,900	0,250	0,110	0,210	0,040	-	0,130	-
4	0,180	0,100	0,140	-	-	-	-	-
5	0,540	0,220	0,070	0,150	0,030	0,180	0,060	-
6	0,700	0,240	0,080	0,210	-	-	-	-
6	0,120	0,120	0,120	-	-	-	-	-
7	1,140	0,230	0,370	0,050	-	0,100	-	-
8	4,560	0,130	0,360	0,420	-	-	0,310	-
9	1,520	0,390	0,130	0,440	-	0,450	0,080	0,050
10	0,680	0,230	0,070	0,330	-	-	-	-
11	0,830	0,290	0,070	0,240	-	0,570	0,110	-
12	1,090	0,190	0,110	-	-	-	-	-
13	1,500	0,190	0,170	-	-	-	-	-
14	5,880	0,030	0,430	-	0,010	-	-	-
15	0,030	-	0,020	-	-	-	-	-
16	0,430	0,060	0,230	-	-	-	-	-
17	0,150	-	0,170	-	-	-	-	-
18	5,870	-	0,390	-	-	-	-	-
19	0,720	0,100	0,240	-	-	-	-	-
20	0,760	0,090	0,090	-	-	-	-	-
21	2,130	0,300	0,420	-	-	-	-	-
22	0,780	0,200	0,120	-	-	-	-	-
23	0,710	0,150	0,810	-	-	-	-	0,010
24	0,330	0,090	0,360	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	2,380	0,100	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

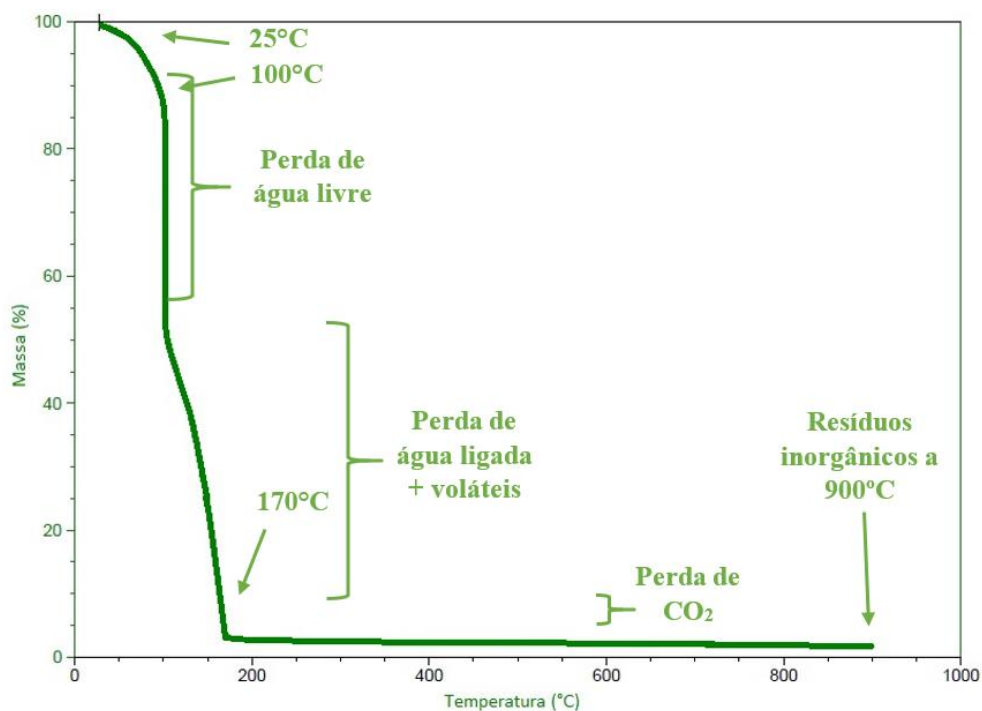
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.5. Análise de termogravimetria (TGA)

Na Figura 15 é apresentada a curva térmica de decomposição, obtida por análise de termogravimetria da água de lavagem para quantificar as diferentes frações orgânicas e inorgânicas do material pela avaliação das temperaturas nas quais ocorre perda de massa do material. É possível verificar na curva térmica a presença de três eventos de perda de massa. O primeiro ocorre até a perda de cerca de 50% da massa 100°C, e o segundo evento se estende até 170°C com uma perda de 97,5% da massa total, esses eventos claramente são referentes a liberação de água livre e água ligada, respectivamente. WANG *et al.* (2016), reportam resultados similares em curvas térmicas de soluções aquosas na presença de glicóis, esses resultados indicam também a presença de fortes interações da água por ligações de hidrogênio, confirmando a presença de compostos orgânicos com baixas temperaturas de degradação ou de

compostos orgânicos voláteis. Além disso, é possível verificar um evento contínuo a partir dos 200°C, chegando aos 900°C. Segundo KUMAR; WOLF; MUKASYAN (2011), a liberação de CO₂ por degradação térmica é máxima entre 400°C e 600°C.

Figura 15: Curva térmica da água de lavagem evidenciando três eventos de perda de massa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

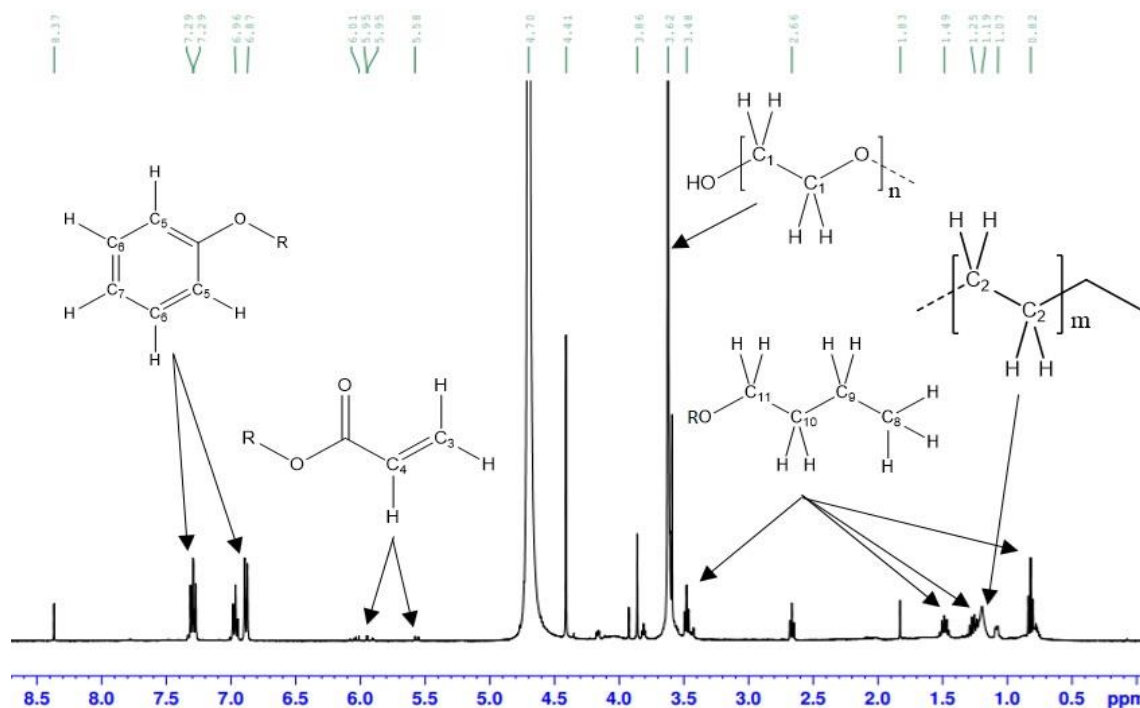
Em outros estudos, a perda de massa e liberação de CO₂ nessa faixa de temperatura é atribuída a presença de CaCO₃ no material. (JO *et al.*, 2015) Esses comportamentos também são vistos neste trabalho, mostrando que a água de lavagem possui sua maior fração composta por água livre e água ligada, uma fração menor de sólidos, entre esses CaCO₃, corroborando com resultados obtidos em outros ensaios, e uma fração não quantificada de compostos orgânicos, que embora seja a menor das frações, pode influenciar no comportamento da dispersão, conforme reportado anteriormente por WANG *et al.* (2016).

5.1.6. Análise de espécies orgânicas por ressonância magnética nuclear (RMN)

A Figura 16 apresenta o espectro de ¹H obtido por espectroscopia de ressonância magnética nuclear da fase extraída com acetona da água de lavagem. Verifica-se a presença de sinais em diferentes deslocamentos químicos, indicando mais de uma espécie orgânica. O sinal em 3,62ppm é referente aos H ligados aos C₁ de cadeias etoxiladas, o sinal em 1,19ppm é referente aos H ligados aos C₂ de cadeias hidrocarbônicas alifáticas, a presença desses sinais indica se

tratar de surfactantes não iônicos etoxilados, considerando a matriz estudada como já reportados em literatura (HUSSAIN; KAMAL; MURTAZA, 2019; CHARUK; GREY; REITHMEIER, 1998).

Figura 16: Espectro de ^1H por RMN da fase extraída com acetona por centrifugação da água de lavagem, evidenciando a presença de compostos orgânicos provenientes de tintas aquosas decorativas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

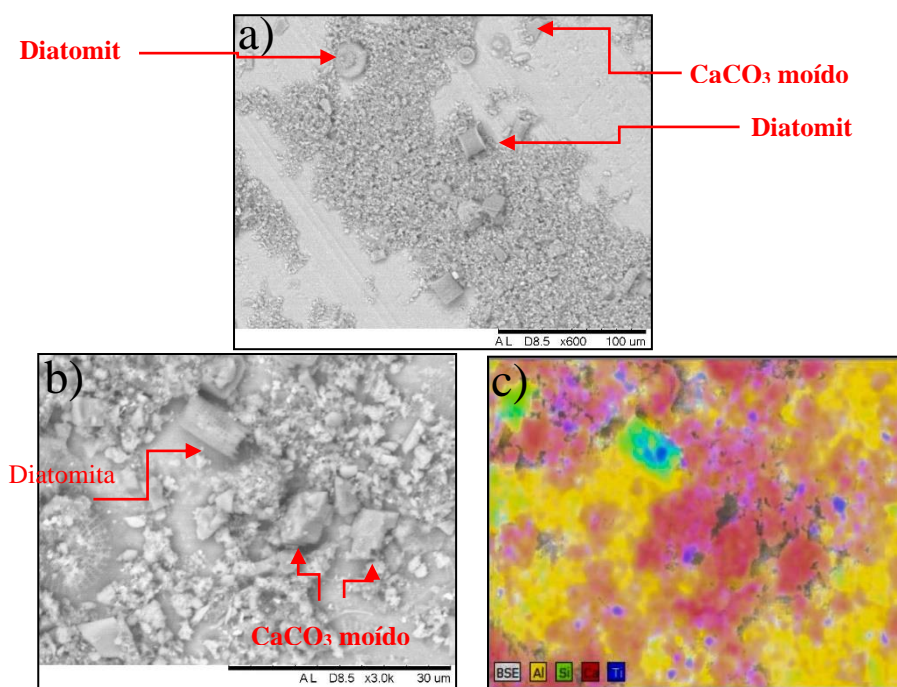
Sinais em 0,82ppm, 1,25ppm, 1,49ppm e 3,48ppm, segundo assinalação de JORDAN *et al.* (2016), são referentes aos ^1H ligados aos C_8 , C_9 , C_{10} e C_{11} respectivamente, referentes ao grupo butoxi, provavelmente proveniente da estrutura de butilglicol, amplamente utilizado para melhorar a formação de filme em tintas base água contendo dispersões poliméricas acrílicas (MATVEEVA; YASTREBINSKAVA, 2019). Outros sinais identificados em 5,58ppm, 5,95ppm e 6,01ppm podem ser atribuídos a duplas ligações (C_3 e C_4), provavelmente provenientes de monômeros livres provenientes dos polímeros utilizados no processo de fabricação de tintas, além disso, os sinais entre 6,47ppm e 7,30ppm são característicos de ^1H ligados a átomos de carbono aromáticos, geralmente atribuídos a estruturas fenólicas também utilizadas em tintas base água (C_5 , C_6 e C_7) (JORDAN *et al.*, 2016). A presença desses sinais no espectro de RMN corrobora com os resultados obtidos na análise térmica, pois confirmam a presença de espécies orgânicas na água de lavagem. Além disso, verifica-se que todas as estruturas identificadas possuem ligações $\text{R}_1\text{-O-R}_2$, que podem interagir com a água livre do

sistema por meio de ligações de hidrogênio, o que justifica o segundo evento de perda de massa visto na Figura 15.

5.1.7. Análise morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura)

Na Figura 17 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da água de lavagem após secagem, obtidas conforme descrito no item 4.2.5.7. Na Figura 17a) é mostrada a imagem com aumento de 600 vezes, na Figura 17b) é mostrada a imagem com aumento de 3000 vezes e na Figura 17c) é mostrada a imagem com aumento de 3000 vezes com mapeamento de elementos químicos. Por meio do mapeamento químico, combinado com a análise da morfologia das estruturas encontradas, foi possível verificar com clareza a presença de partículas de diatomita, sílica hidratada de origem biogênica, amplamente utilizada como agente fosqueante, além de possuir alta absorção e resistência a altas temperaturas (CHEN *et al.*, 2019).

Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da água de lavagem após secagem a) com aumento de 600 vezes, b) com aumento de 3000 vezes e c) com aumento de 3000 vezes e mapeamento de elementos químicos por cor, Al proveniente do prato = amarelo, Si = Verde, Ca = Vermelho e Ti = Azul.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se também a presença de estruturas com formato de poliedros irregulares, tratando-se de CaCO₃ moído, conforme mostrado por OHENOJA (2015) ao estudar a estabilidade e distribuição de tamanho de partículas da micronização do CaCO₃ e TiO₂. Além disso, na Figura 17 c) é possível verificar a presença de regiões com grande concentração de Ca e pequenos

pontos de concentração do elemento Ti. FENG; YONG; AN (2007), mostraram que o processo de obtenção de CaCO_3 por precipitação forma partículas com diâmetros médios entre $1\mu\text{m}$ e $3\mu\text{m}$, e OHENJOJA (2015), mostrou que as partículas de TiO_2 com diâmetros de 300nm tem melhor desempenho quanto a estabilidade em suspensões aquosas. Esses resultados indicam que a maior fração das partículas de CaCO_3 é proveniente do processo de precipitação, se encontrando de forma aglomerada, não sendo possível distinguir sua morfologia. Já as partículas de TiO_2 , não é possível visualizá-las devido ao seu tamanho reduzido, porém, verifica-se a sua deposição em outras partículas por meio do mapeamento químico.

5.2. Água de lavagem simulada

Na Figura 18, é mostrada a imagem da água de lavagem simulada obtida conforme descrito no item 4.2.2.

Figura 18: Foto da água de lavagem simulada em laboratório.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 8, segue descrita a composição da água de lavagem simulada, caracterizado conforme o item 4.1.3., comparado à composição média da água de lavagem obtido do acompanhamento estatístico realizado no item 5.1.

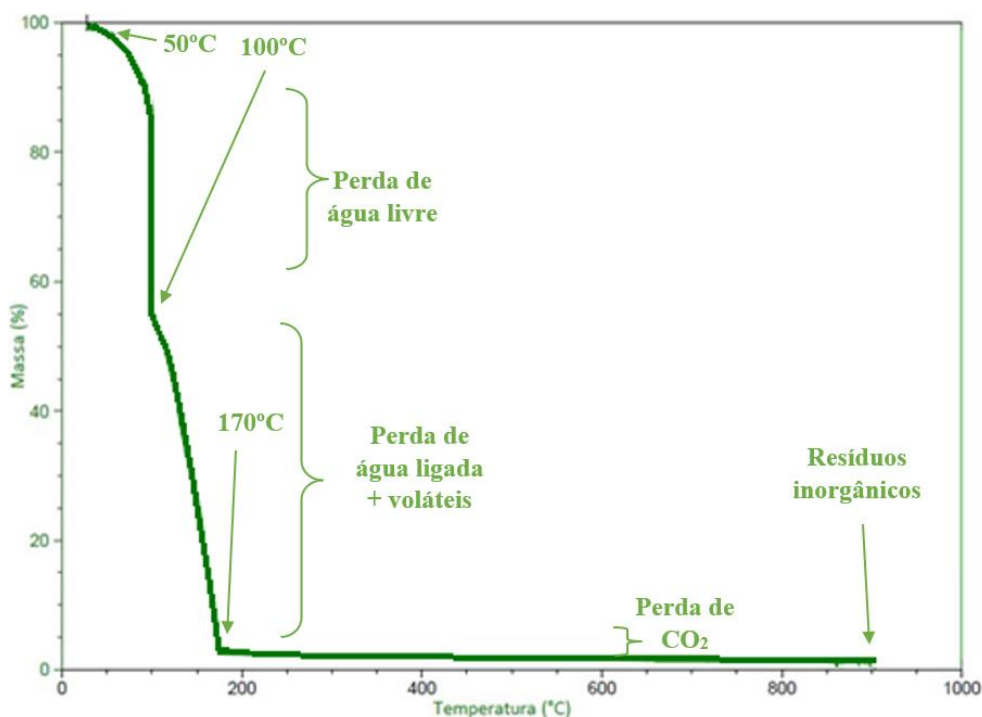
Tabela 8: Comparação entre a composição da água de lavagem simulada em laboratório e a composição média da água de lavagem.

	Sólidos (%)	CaCO_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)
Efluente Simulado	2,11	1,44	0,14	0,26	7,95	2,62
Efluente Residual	1,92	1,36	0,16	0,22	7,97	2,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível verificar que a água de lavagem simulada apresentou propriedades de pH e condutividade elétrica muito similares à água de lavagem, com diferenças de 0,02 para ambas as análises. Para os teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 , foram obtidos valores de 2,11%, 1,44%, 0,14% e 0,26%, respectivamente. Esses resultados mostram diferenças entre as composições da água de lavagem e simulado de apenas 9,0% para o teor de sólidos, 5,5% para o teor de CaCO_3 , e de 14% para os teores de TiO_2 e SiO_2 , mostrando grande similaridade entre os materiais.

Figura 19: Curva térmica da água de lavagem simulada evidenciando três eventos de perda de massa.

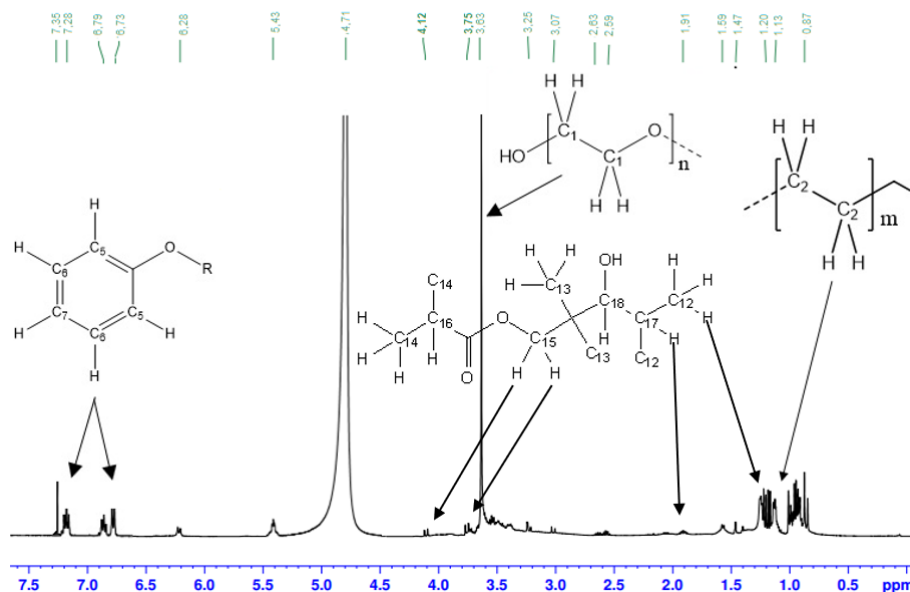


Fonte: elaborado pelo autor.

Além disso, conforme visto na Figura 19 que mostra a curva térmica da água de lavagem simulada, a análise de termogravimetria apresenta três eventos de perda de massa, o primeiro, entre 50°C até 100°C, referente à água livre do sistema. O segundo evento, entre 100°C e 170°C é referente a perda de massa de água ligada, e o terceiro evento, que ocorre a partir de 170°C e é contínuo até o final do ensaio em 900°C, refere-se a degradação de compostos orgânicos, bem como a perda de CO_2 proveniente de grupos CO_3^{2-} , sendo assim, o resultado obtido é muito similar à curva obtida para a água de lavagem (Figura 15) (WANG *et al.*, 2016; KUMAR; WOLF; MUKSYAN, 2011; JO *et al.*, 2015).

Quanto à análise das espécies orgânicas, na Figura 20 é mostrado o espectro de ^1H por RMN da fase extraída com acetona por centrifugação da água de lavagem simulada.

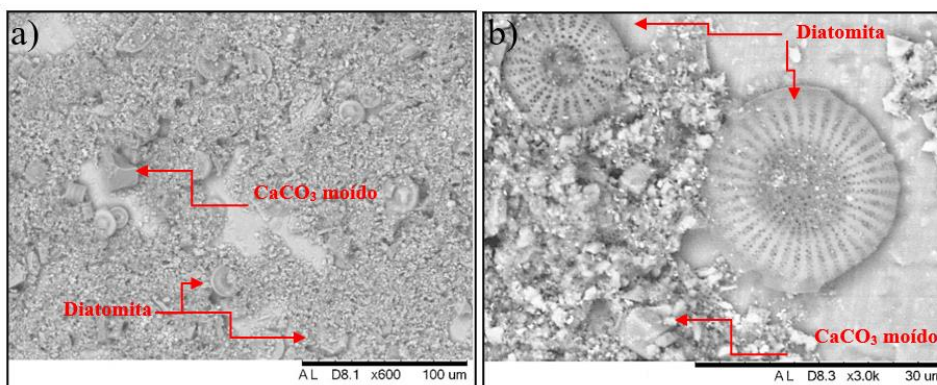
Figura 20: Espectro de ^1H por RMN da fase extraída com acetona por centrifugação da água de lavagem simulada, evidenciando a presença de compostos orgânicos provenientes de tintas aquosas decorativas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível verificar a presença de sinais idênticos aos encontrados na água de lavagem, como os dos ^1H ligados aos C_1 , C_2 referentes aos surfactantes não iônicos etoxilados e dos ^1H ligados aos C_5 , C_6 , e C_7 , referentes a estruturas fenólicas (HUSSAIN; KAMAL; MURTAZA, 2019; CHARUK; GREY; REITHMEIER, 1998; JORDAN *et al.*, 2016). Além disso, é possível verificar os sinais em 1,20ppm, 1,91ppm, 3,75ppm e 4,12ppm, referente aos ^1H ligados aos C_{12} , C_{17} e C_{15} , respectivamente, provenientes da estrutura de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato, utilizado como agente coalescente para melhora na formação de filme, substituindo o butilglicol, encontrado anteriormente na água de lavagem (Figura 14) (CHEN *et al.*, 2017).

Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da água de lavagem após secagem a) com aumento de 600 vezes e b) com aumento de 3000 vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

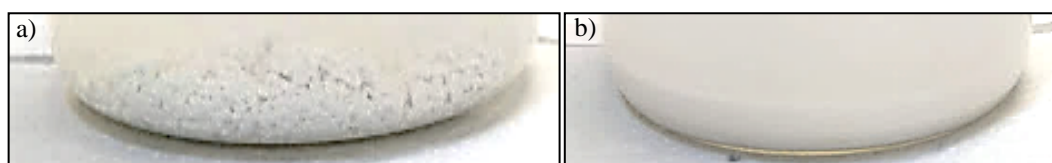
A Figura 21 apresenta as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura da amostra de efluente simulado após secagem. Na Figura 21 a) é mostrada a imagem com aumento de 600 vezes e na Figura 21 b) o aumento é de 3000 vezes.

É possível observar que similarmente as imagens otidas para a água de lavagem, são encontradas partículas de diatomita (HAN; LIU, 2017), CaCO_3 moído (BARHOUM *et al.*, 2014), bem como a aglomeração de partículas menores (CaCO_3 precipitado e TiO_2) (TAO; HE; ZHAO, 2015), desse modo, confirmando que a água de lavagem simulada apresenta pH, condutividade elétrica, composição orgânica e inorgânica, bem como a morfologia dos sólidos, similares à água de lavagem.

5.3. Floculação Seletiva

Na Figura 22 são mostradas as imagens, capturadas após 10 minutos do processo de floculação a) com o polímero A e b) com o polímero B, evidenciando a diferença de aspecto do material floculado.

Figura 22: Imagens dos ensaios de floculação, corridas 1 ao 23, segundo a superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que as amostras apresentam diferentes níveis de floculação, evidenciados pelas diferenças de coloração e tamanho dos flocos. Um comportamento similar foi encontrado por TRINH & KANG (2011) que ao otimizarem o processo de floculação e coagulação no tratamento de água potável, mostraram que para fortalecer a confiabilidade de modelos matemáticos de superfície de resposta, é fundamental o estudo de fatores que tragam resultados discrepantes uns dos outros.

As corridas 2, 4, 5, 8, 12, 13, 15, 18, 20, 22 e 23 que foram floculadas com o polímero A apresentaram formação de grandes agregados em forma de flocos, conforme mostrado na Figura 22 a) enquanto as corridas 1, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 14, 16, 17, 19 e 21 floculadas com o polímero B apresentaram pouca agregação entre as partículas e leve sedimentação, mostrado na Figura 22 b). Esse resultado indica que o polímero A tem maior poder de absorção na superfície das partículas, causando um efeito de floculação não equilibrada, entretanto, é o

oposto do que visto por LEE; SCHLAUTMAN (2015), que estudaram o efeito do aumento da massa molar de poliacrilamidas na floculação de suspensões de caulinita. Essas diferenças podem estar atribuídas as diferenças das frações hidrolisadas entre os polímeros A e B.

5.3.1. Modelos de Superfície de Resposta – Floculação Seletiva

Na Tabela 9 são mostrados os números dos ensaios e as condições criadas pela metodologia de superfície de respostas.

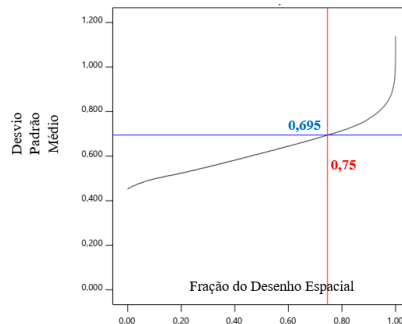
Tabela 9: Fatores utilizados para obtenção da superfície de resposta: tempo de agitação (X_1), concentração de polímero (X_2), pH da dispersão (X_3), tipos de polímero (X_4) Mw 6×10^6 g.mol⁻¹ 5% de fração hidrolisada (A) – Mw 1×10^7 g.mol⁻¹ 10% de fração hidrolisada (B) e respostas de teor de sólidos totais (r1), CaCO₃ (r2), TiO₂ (r3) e SiO₂ (r4) no sobrenadante da dispersão floculada.

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4	r1	r2	r3	r4
n°	(min)	(ppm m/m)	(pH)	(tipo de polímero)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	7,00	20,0	8,97	B	0,202	0,163	0,006	0,033
2	3,00	7,60	7,95	A	0,171	0,000	0,000	0,000
3	5,00	4,00	7,95	B	0,354	0,341	0,013	0,000
4	5,00	12,0	8,97	A	0,241	0,000	0,000	0,000
5	3,93	20,0	8,49	A	0,246	0,069	0,000	0,177
6	3,00	4,0	8,97	B	0,357	0,300	0,010	0,047
7	7,00	12,0	7,95	B	0,325	0,277	0,009	0,039
8	6,84	7,69	9,48	A	0,260	0,259	0,001	0,000
9	3,00	20,0	7,95	B	0,410	0,395	0,015	0,000
10	5,00	20,0	10,0	B	0,303	0,206	0,017	0,080
11	5,00	12,0	8,97	B	0,359	0,290	0,008	0,061
12	7,00	4,00	8,36	A	0,244	0,172	0,014	0,058
13	5,02	12,0	8,97	A	0,246	0,147	0,000	0,099
14	3,60	11,2	8,09	B	0,425	0,365	0,014	0,047
15	3,90	4,00	10,0	A	0,254	0,090	0,004	0,161
16	5,00	12,0	8,97	B	0,283	0,272	0,011	0,000
17	6,60	5,60	8,82	B	0,524	0,466	0,019	0,039
18	3,00	20,0	9,52	A	0,303	0,167	0,000	0,136
19	3,00	12,0	10,0	B	0,334	0,313	0,021	0,000
20	7,00	16,6	10,0	A	0,241	0,123	0,006	0,112
21	7,00	4,00	10,0	B	0,411	0,390	0,017	0,004
22	6,12	20,0	7,95	A	0,426	0,426	0,000	0,000
23	5,00	12,0	8,97	A	0,319	0,168	0,000	0,151

Fonte: Elaborado pelo autor.

As respostas escolhidas para a avaliação das variáveis foram as % de sólidos totais no sobrenadante (r1), % de CaCO₃ (r2), % de TiO₂ (r3) e % de SiO₂ (r4) e estão também apresentadas na Tabela 9, a partir da sexta coluna. Na Figura 23 é apresentado um gráfico de fração desenho-espacial (FDS graph), no qual é possível obter um valor de desvio padrão médio de 0,695, em 75% dos modelos que relacionam aos fatores utilizados.

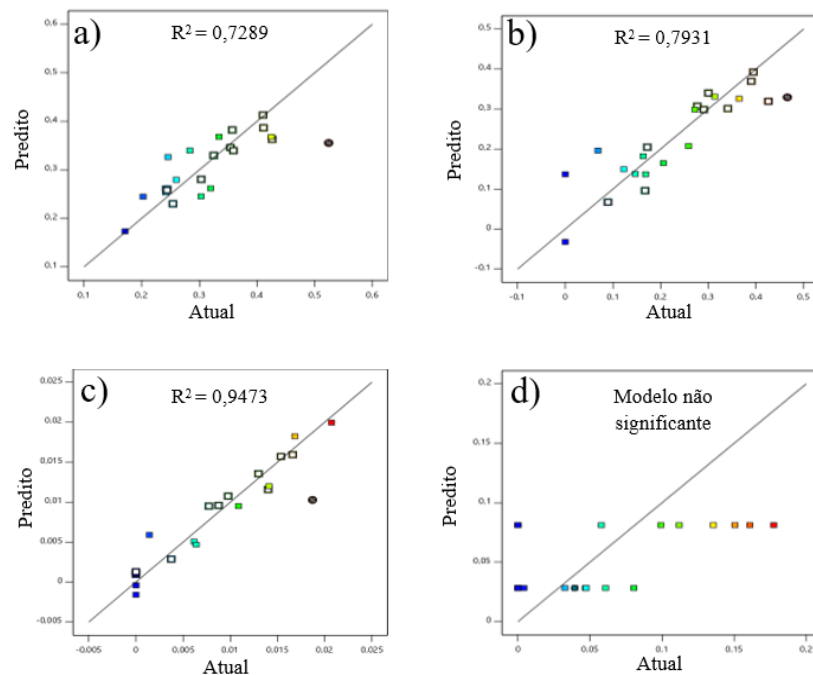
Figura 23: Ilustração da fração de desenho espacial (*FDS Graph*) da superfície de resposta do processo de floculação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 são mostrados os gráficos de dispersão para as respostas obtidas para o modelo de superfície de resposta.

Figura 24: Gráfico de dispersão (valores preditos x atuais) para o teor de sólidos (a), teor de CaCO_3 (b), teor de TiO_2 (c) e teor de SiO_2 (d) no sobrenadante da água de lavagem simulada após processo de floculação.



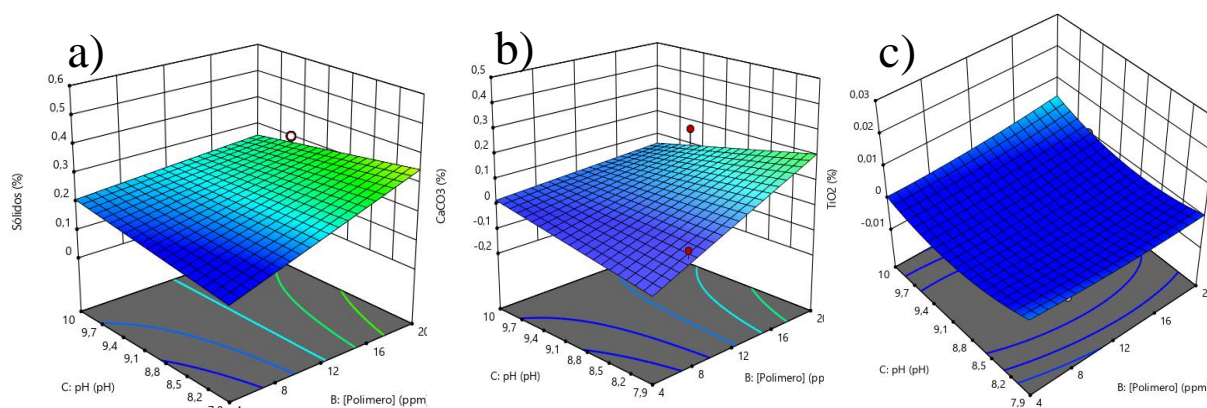
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 a) são mostrados os valores referentes aos resultados de teor de sólidos, sendo que o R^2 do modelo é de 0,7289. Nas Figura 24 b) e c) são verificados $R^2 = 0,7931$ e 0,9473 para o CaCO_3 e TiO_2 respectivamente. Entretanto, para a Figura 24 d) os valores preditos e os reais não seguem nenhuma relação, mostrando que não há significância estatística nos resultados preditos para o modelo obtido para os teores de SiO_2 . A utilização de gráficos de

dispersão é uma forma de avaliar o quanto das variáveis pode ser explicado pelo modelo de superfície de resposta (APOSTOL; KOUACHI; CONSTANTINESCU, 2011).

Na Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28 são mostrados os gráficos de superfície 3D e mapas de contorno referente aos teores de sólidos (a), CaCO_3 (b) e TiO_2 (c) no sobrenadante da água de lavagem simulada após o processo de floculação em diferentes condições. Os valores- p obtidos para os modelos, e para a falta de ajuste dos teores de sólidos, CaCO_3 e TiO_2 foram de 0,0105, 0,0021, <0,0001 e 0,6560, 0,6896, 0,2681, respectivamente, indicando que os modelos são significantes e as respectivas falta de ajuste não são significantes (TRINH; KANG, 2010).

Figura 25: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 3$ min, $X_4 = A$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

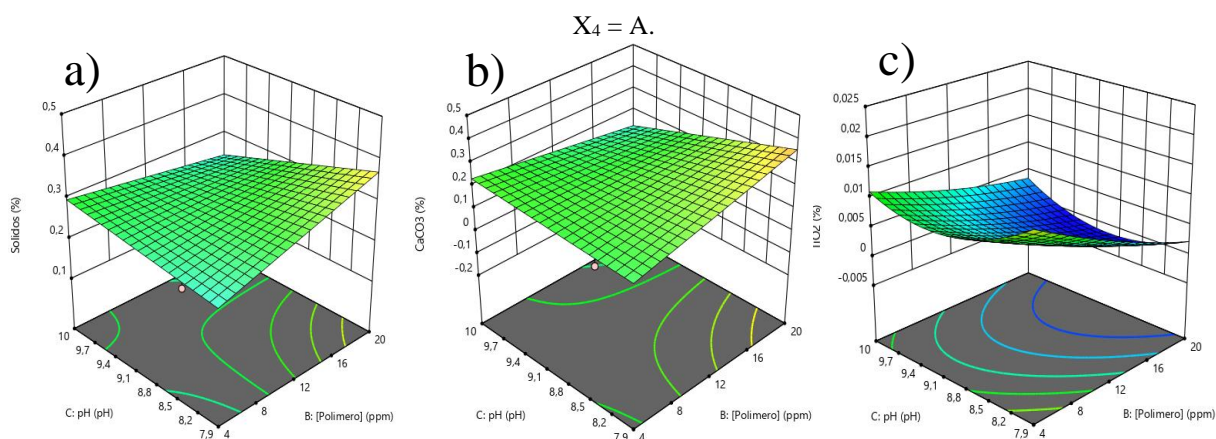
De forma específica, na Figura 25 a), Figura 25 b) e Figura 25 c) são mostrados os gráficos de superfície de resposta com o polímero A ($\text{PAM } M_w 6 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ 5% hidrolisada) com tempo de agitação de 3 minutos. Na Figura 26 a), Figura 26 b) e Figura 26 c) o tempo de agitação é de 7 minutos com a utilização do polímero A. Nas Figuras 27 e 28 a), Figuras 27 e 28 b) e Figuras 27 e 28 c) utilizou-se o polímero B ($\text{PAM } M_w 1 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$ 10% hidrolisada) com tempo de agitação de 3 minutos para os gráficos mostrados na Figura 27 e 7 minutos para os gráficos mostrados na Figura 28.

Nota-se que os gráficos obtidos para as respostas de teor de sólidos (Figuras 25, 26, 27 e 28 a) e CaCO_3 (Figuras 25, 26, 27 e 28 b) no sobrenadante são muito similares. Isso ocorre, pois, a quantidade de sólidos totais no sobrenadante é fortemente influenciado pelo CaCO_3 que compõe cerca de 80% dos sólidos na água de lavagem simulada. Já os gráficos mostrados nas

Figuras 25, 26, 27 e 28 c) evidenciam que o comportamento das partículas de TiO_2 é diferente das demais.

Os modelos de superfície de respostas obtidos na Figura 25 mostram que com 3 minutos de agitação e com a utilização do polímero A, o restante das variáveis não tem muita influência na estabilidade das partículas de TiO_2 , evidenciando uma forte tendência de floculação. Entretanto, os demais sólidos, incluindo as partículas de CaCO_3 tendem a se manter em suspensão conforme o aumento da concentração do polímero no sistema. Isso ocorre pois devido à baixa quantidade de sólidos na dispersão, a adição de polímero floculante em excesso pode aumentar a quantidade de cargas elétricas na dispersão, causando a re-suspensão das partículas (MIKULEC; POLAKOVICOVA, 2015).

Figura 26: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 7$ min,

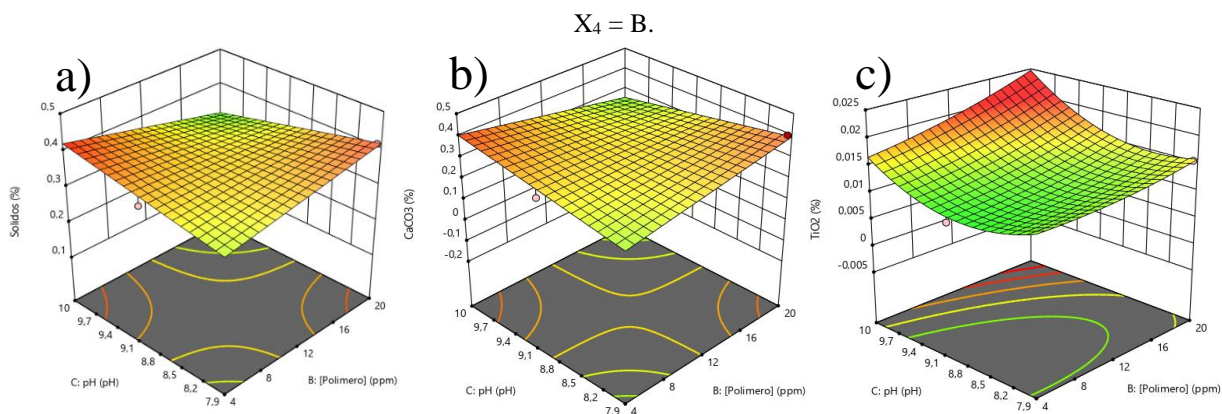


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o tempo de agitação é modificado para 7 minutos (Figura 26), é possível verificar que de modo geral, há perda de eficiência na floculação dos sólidos totais e as partículas de CaCO_3 . O mesmo ocorre para as partículas de TiO_2 que sob maior tempo de agitação, tendem a permanecer em suspensão conforme diminuição na concentração de polímero utilizado. ORUC SAPCI; SABAH (2006), atribuem esse comportamento ao excesso de agitação e consequente surgimento de impedimento estérico no sistema, além do encobrimento total das partículas pelo polímero, segundo o autor, o tempo de agitação ótimo para o sistema é aquele que permite o encobrimento de apenas metade da área superficial da partícula, permitindo assim maior interação entre partículas e segmentos de polímeros. Ao avaliar a Figura 27 e Figura 28, é possível verificar que de modo geral, o polímero B tem menor eficiência no processo de floculação do que o polímero A (Figura 25 e Figura 26), resultando em maior quantidade de

sólidos totais, CaCO_3 e TiO_2 no sobrenadante, indicando diferenças nas interações com as partículas de TiO_2 , CaCO_3 e SiO_2 .

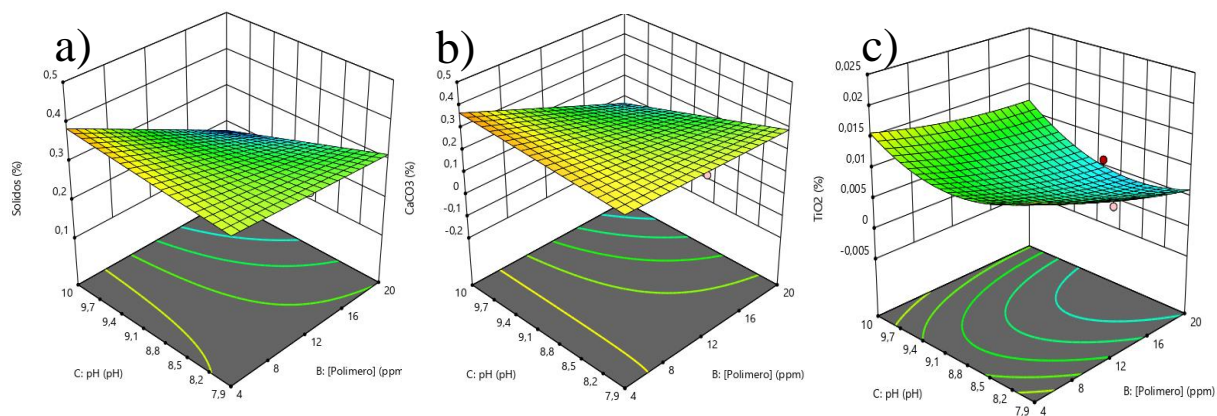
Figura 27: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 3$ min,



Ao observar os modelos mostrados na Figura 27 a) e Figura 27 b) verifica-se que a maior eficiência na floculação dos sólidos totais e CaCO_3 é atingida ao maximizar a concentração de polímero, em pH 10. Quando elas são avaliadas para o TiO_2 , o resultado obtido é de mínima floculação, chegando aos valores máximos obtidos para TiO_2 no sobrenadante entre os ensaios. Segundo XIONG *et al.* (2018), poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas com massas molares maiores que $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ perdem eficiência em flocular partículas finas devido ao emaranhamento das suas cadeias poliméricas. Dessa forma, embora com menor eficiência se comparado ao polímero A de menor massa molar, partículas maiores como as de SiO_2 e CaCO_3 são capazes de serem neutralizadas e agregadas em flocos pelo polímero B.

Em relação à Figura 28, é possível verificar que o maior tempo de agitação aumenta a eficiência da floculação geral do sistema. Porém, diferentemente dos sólidos totais e CaCO_3 , as partículas de TiO_2 apresentam como condição ótima, maior concentração de polímero em solução e menor pH. Esses resultados indicam que nessas condições o pH se demonstra como uma variável de grande importância.

Figura 28: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2) e c) TiO_2 (r3) no sobrenadante da água de lavagem simulada após floculação: Efeitos das variáveis a) X_2 - X_3 , $X_1 = 7$ min, $X_4 = B$.



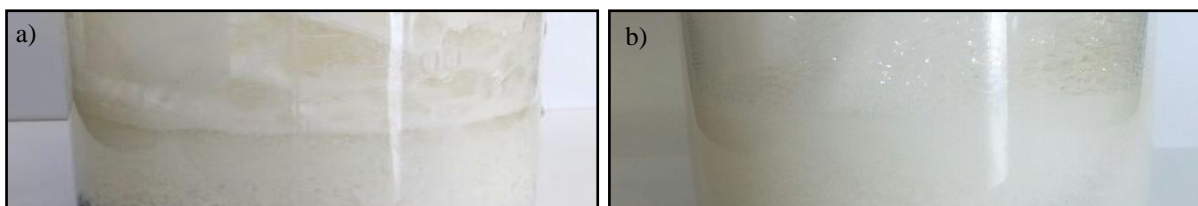
Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo HAWKINS (2016), o ponto isoeletrico do TiO_2 em solução aquosa é em pH 6,5, consequentemente, com o aumento do pH, há desprotonação dos grupos $-\text{OH}$ nas superfícies das partículas, aumentando a quantidade de carga negativa superficial nas partículas, promovendo maior estabilidade coloidal. Sendo assim, no processo de floculação, o pH mais próximo do ponto isoeletrico pode estar induzindo a desestabilização coloidal das partículas de TiO_2 , aumentando a eficiência da floculação (HAWKINS, 2016).

5.4. Flotação Seletiva

Na Figura 29 são mostradas as imagens, capturadas logo após o início do processo de flotação a) utilizando o tensoativo A, e b) utilizando o tensoativo B, evidenciando a diferença de aspecto do material flotado.

Figura 29: Imagens dos ensaios de flotação, corridas 1 ao 24, segundo a superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros utilizados em todos os ensaios estão descritos na Tabela 10. Os ensaios 3, 4, 6, 8, 10, 11, 16, 17, 19, 21 e 22, que foram realizados com o tensoativo A (catiônico) representados pela Figura 29 a) apresentaram espuma mais densa, com a presença de grandes flocos na dispersão, o processo de coagulação ocorre devido a neutralização das cargas do

sistema, uma vez que similarmente a polímeros flocculantes, o surfactante catiônico adiciona cargas positivas ao sistema (CRACIUN *et al.*, 2015). Enquanto isso, nos demais ensaios com o tensoativo B (aniônico), representados pela Figura 29 b) é possível verificar uma espuma sem a presença de muitos sólidos, e com maior homogeneidade da dispersão. Isso indica que o tensoativo aniônico pode estar atuando como dispersante eletrostático e/ou estérico, promovendo estabilidade coloidal à água de lavagem simulada, conforme KATEPALLI (2014) e ESPARZA *et al.* (2015) descrevem em seus respectivos estudos referentes a estabilidade de emulsões e de dispersões coloidais.

5.4.1. Modelos de Superfície de Resposta – Flotação Seletiva

Na Tabela 10, similarmente ao processo de floculação, são mostradas entre as colunas 1 e 5, as corridas e as condições definidas para avaliação das variáveis.

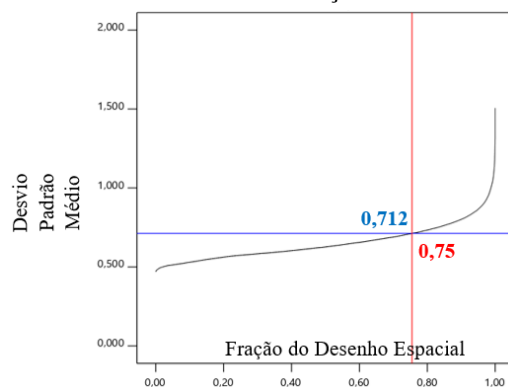
Tabela 10: Fatores utilizados para obtenção da superfície de resposta: tempo de flotação (X_1), concentração de tensoativo (X_2), pH da dispersão (X_3), tipos de tensoativo (X_4) Catiônico (A) / Aniônico (B) e respostas de teor de sólidos totais (r_1), CaCO_3 (r_2), TiO_2 (r_3) e SiO_2 (r_4) na espuma após o processo de flotação.

Corrida	X_1	X_2	X_3	X_4	r_1	r_2	r_3	r_4
n°	(min)	(% m/m)	(pH)	(tipo de tensoativo)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	7,00	0,10	9,12	B	3,02	2,49	0,20	0,33
2	3,00	0,20	8,84	B	1,59	1,18	0,03	0,38
3	3,20	0,14	10,0	A	1,95	1,62	0,23	0,10
4	5,67	0,19	8,84	A	2,43	2,02	0,28	0,12
5	4,67	0,11	7,95	B	3,43	2,70	0,28	0,46
6	3,00	0,20	10,0	A	3,31	2,75	0,40	0,15
7	4,90	0,15	9,83	B	4,28	3,53	0,39	0,36
8	4,80	0,10	9,90	A	3,48	2,90	0,39	0,19
9	4,90	0,15	9,83	B	2,56	2,12	0,20	0,24
10	7,00	0,16	10,0	A	1,44	1,22	0,15	0,07
11	6,83	0,11	7,95	A	4,14	3,56	0,39	0,19
12	7,00	0,20	10,0	B	1,81	1,49	0,17	0,15
13	4,90	0,15	9,83	B	2,51	2,08	0,21	0,22
14	6,70	0,17	7,95	B	2,38	1,84	0,16	0,37
15	6,93	0,16	9,13	B	3,44	2,85	0,24	0,35
16	5,67	0,19	8,84	A	3,22	2,71	0,37	0,14
17	3,00	0,20	7,95	A	1,41	1,20	0,14	0,07
18	3,00	0,20	8,84	B	2,80	2,28	0,19	0,33
19	7,00	0,20	7,95	A	3,10	2,67	0,30	0,13
20	4,58	0,20	7,95	B	1,64	1,12	0,03	0,48
21	3,12	0,14	8,82	A	3,36	2,84	0,37	0,15
22	3,12	0,14	8,82	A	3,55	3,00	0,39	0,16
23	3,00	0,10	10,0	B	4,65	3,81	0,45	0,39
24	4,60	0,10	9,12	B	2,96	2,42	0,25	0,29

Fonte: Elaborado pelo autor.

As respostas usadas foram as mesmas que as do processo de floculação, teores de sólidos totais (r1), de CaCO_3 (r2), de TiO_2 (r3) e de SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após processo de flotação. Na Figura 30, o gráfico de fração desenho-espacial (*FDS graph*) é apresentado, com um valor obtido de 0,712 de desvio padrão para 75% do modelo desenvolvido.

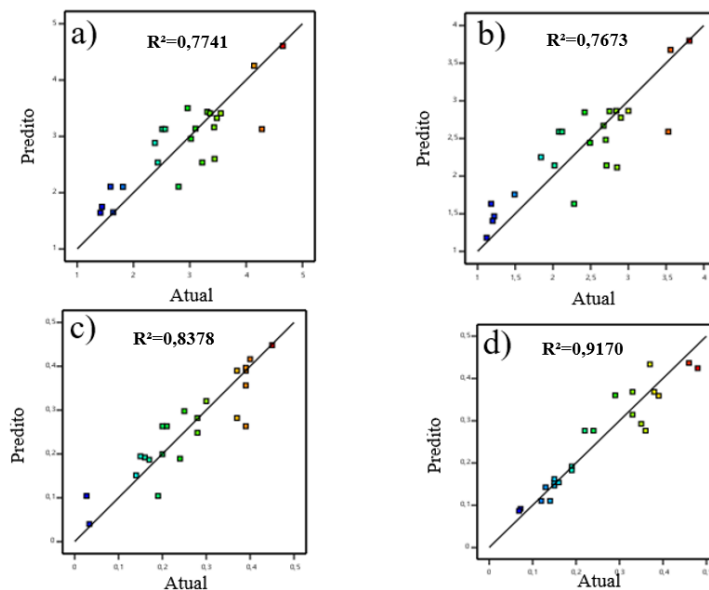
Figura 30: Ilustração da fração de desenho espacial (FDS Graph) para a superfície de resposta do processo de flotação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a realização dos ensaios de flotação, conforme descrito no item 4.1.2.2. e a caracterização da espuma formada pelo processo, conforme itens 4.1.3.3. e 4.1.3.4., foram obtidos gráficos de dispersão para cada uma das respostas, mostrados na Figura 31. Na Figura 31 a) é apresentado o gráfico de dispersão com R^2 de 0,7741 para os teores de sólidos totais na espuma formada pelo processo de flotação, valor similar ao obtido na Figura 31 b) de $R^2 = 0,7673$ que mostra o gráfico de dispersão para os teores de CaCO_3 . Na Figura 31 c) e Figura 31 d) são mostrados os gráficos de dispersão para os teores de TiO_2 e SiO_2 com $R^2 = 0,8378$ e 0,9170, respectivamente. Esses resultados sugerem o quanto do modelo é atribuído às variáveis independentes, ou seja, 77,41%, 76,73%, 83,78% e 91,70% para os teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 , respectivamente. Em estudos de otimização de processos por superfície de resposta, quanto maior o valor de R^2 , maior a probabilidade de o modelo prever os valores reais do processo. WANG *et al.* (2016), obteve R^2 de 0,9172 na taxa de flotação do policloreto de vinila ao otimizar o processo, a fim de separá-lo do tereftalato de polietileno em resíduos plásticos. Desse modo, com os R^2 obtidos para esse trabalho, é possível avaliar as influências independentes de cada fator do processo.

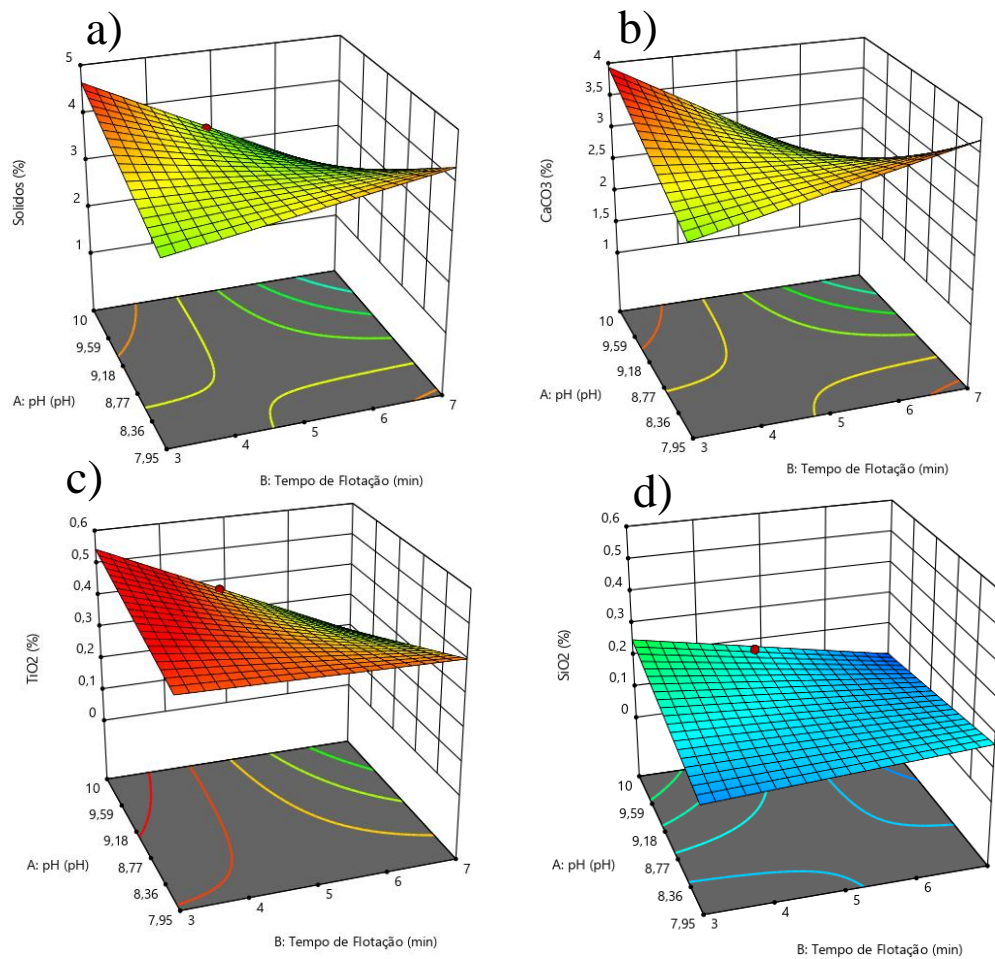
Figura 31: Gráfico de dispersão (valores preditos x atuais) para o teor de sólidos (a), teor de CaCO_3 (b), teor de TiO_2 (c) e teor de SiO_2 (d) na espuma após o processo de flotação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 32, 33, 34 e 35 são mostrados os gráficos de superfície 3D e mapas de contorno referente aos teores de sólidos (a), CaCO_3 (b), TiO_2 (c) e SiO_2 (d) na espuma formada pelo processo de flotação da água de lavagem simulada em diferentes condições. Os valores- p obtidos para os modelos, e para a falta de ajuste dos teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 foram de 0,0023, 0,0028, 0,0003, <0,0001 e 0,5187, 0,5393 0,7076, 0,527, respectivamente, indicando que os modelos são significantes e as respectivas faltas de ajuste não são significantes (TRINH; KANG, 2010). De forma específica, na Figura 32, a), Figura 32 b), Figura 32 c) e Figura 32 d) são mostrados os gráficos de superfície 3D e mapas de contorno com os efeitos das variáveis pH (X_3) e tempo de flotação (X_1), com concentração fixa de 0,1% m/m (X_2) do tensoativo A (X_4). Na Figura 33 a), Figura 33 b), Figura 33 c) e Figura 33 d) as condições são as mesmas, com o dobro de concentração do tensoativo A (0,2% m/m). Na Figura 34 e Figura 35 a), Figura 34 e Figura 35 b), Figura 34 e Figura 35 c) e Figura 34 e Figura 35 d) utilizou-se o tensoativo B (aniônico) com concentrações de 0,1% m/m para os gráficos mostrados na Figura 34 e de 0,2% m/m para os gráficos mostrados na Figura 35.

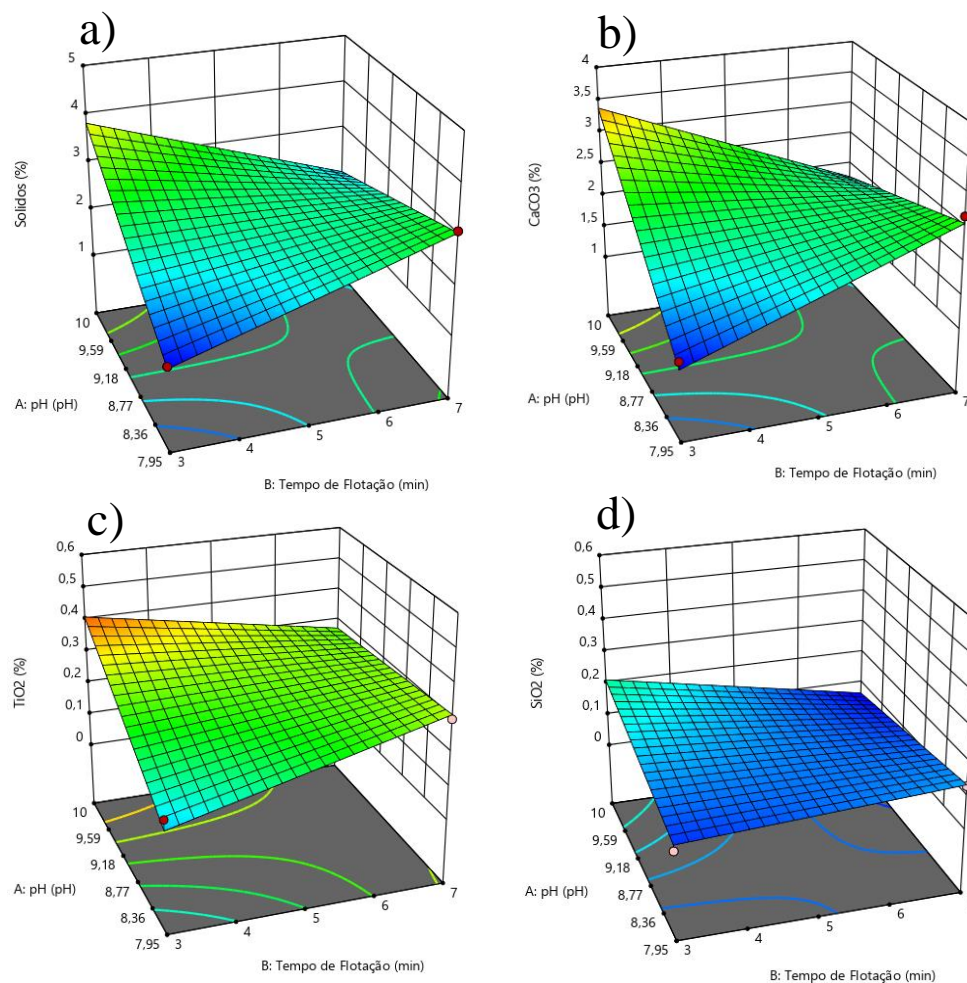
Figura 32: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,1\%$ m/m, $X_4 = A$.



Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar que o teor de sólidos e CaCO_3 (Figura 32 a e Figura 32 b) têm comportamentos similares, principalmente devido à maior fração dos sólidos ser baseado em CaCO_3 . Em pH 10,0 apresentam diminuição diretamente proporcional ao aumento do tempo de flotação. Esses resultados são similares aos encontrados por MAREE *et al.* (2012), que ao estudar a recuperação de CaCO_3 em lodo de tratamento de efluentes, obteve diminuição nos teores de CaCO_3 conforme o aumento do tempo de flotação do lodo em pH de 9,5. Isso ocorre provavelmente devido a retirada de partículas do sistema e consequente diluição dos sólidos na dispersão.

Figura 33: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,2\%$ m/m, $X_4 = A$.

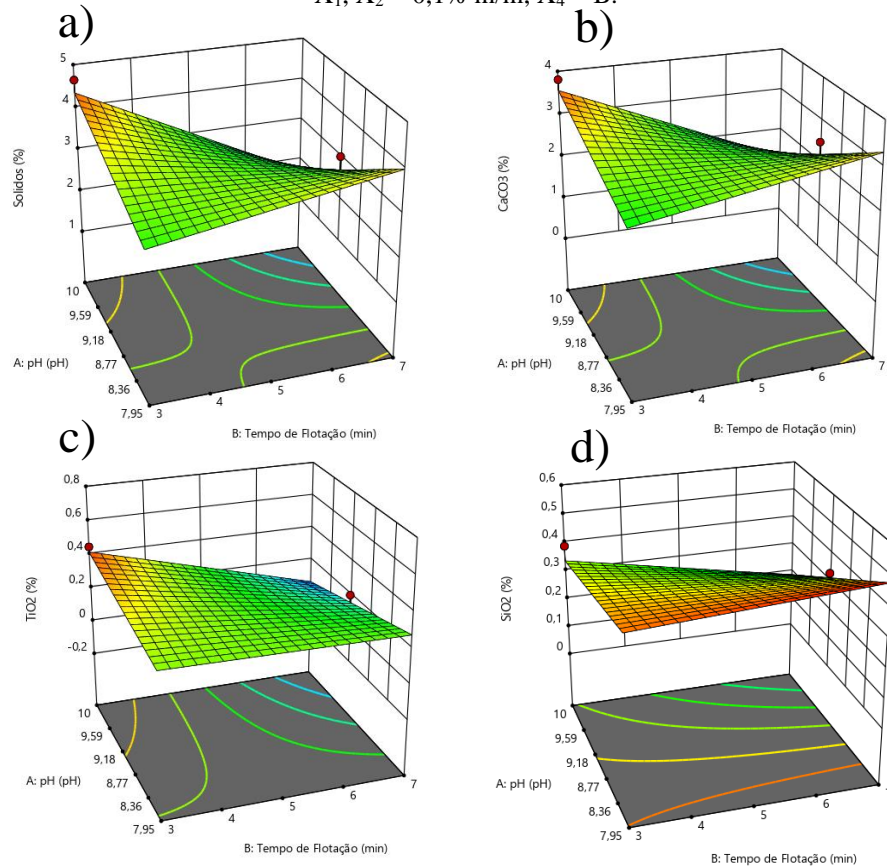


Fonte: elaborado pelo autor.

Ao se avaliar os modelos em pH 7,95, os teores de sólidos e CaCO_3 apresentam aumento proporcional ao aumento do tempo de flotação, entretanto, era esperado a diminuição da eficiência do processo de flotação, como mostrado por HORTA; MONTE; LEAL-FILHO (2017), ao comparar a flotação de minérios calcíticos e dolomíticos em diferentes pH utilizando oleato de sódio como agente coletor. Em pH 7,95, segundo SHEN (1998), as partículas contidas na dispersão estão fracamente carregadas negativamente, o que pode indicar pouca interação com o tensoativo A (catiônico), que conforme mostrado por CRACIUN (2020), adiciona cargas positivas a dispersão, causando efeitos de neutralização eletrostática e eventual coagulação e agregação das partículas, o que pode prejudicar a flotação das mesmas. Dessa forma, ao aumentar o tempo de flotação, parte do tensoativo é retirado no início do processo, aumentando a taxa de flotação ao longo do tempo, essa hipótese corrobora com os resultados obtidos na

Figura 33 a) e Figura 33 b), que mostram o impacto negativo no processo de flotação com o dobro de concentração de tensoativo A (0,2% m/m).

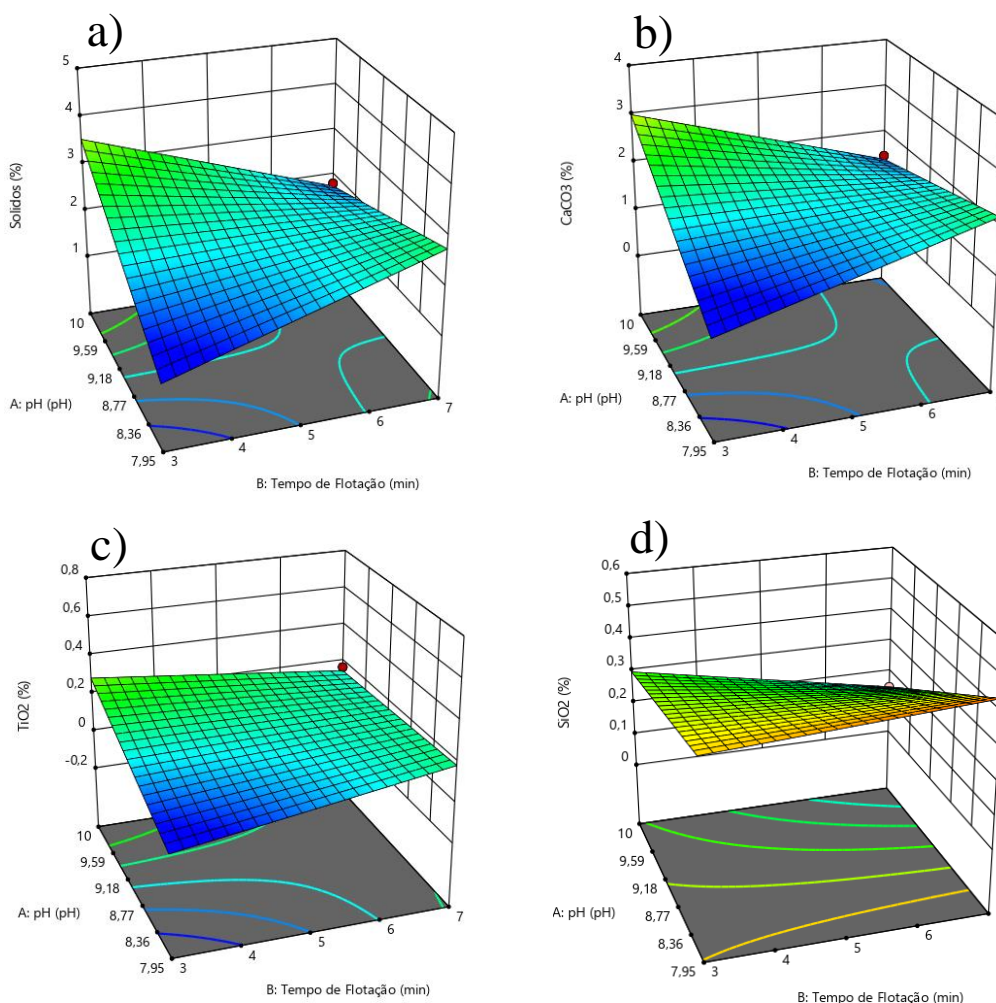
Figura 34: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,1\%$ m/m, $X_4 = B$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação ao de TiO_2 , mostrado na Figura 32 c) observa-se que em pH 7,95 o tempo de flotação não se apresenta como um fator de grande influência no processo, entretanto, ao modificar o pH para 10,0, verifica-se que o teor de TiO_2 na espuma diminui conforme o tempo de flotação aumenta, similarmente ao comportamento visto para os teores de sólidos e CaCO_3 (Figura 32 a) e Figura 32 b). Dessa forma, entende-se que em pH alcalinos, o comportamento das partículas de TiO_2 é similar aos das partículas de CaCO_3 . Entretanto, ao dobrar a concentração do tensoativo A (0,2% m/m) como mostrado na Figura 33 c), observa-se perda de eficiência na flotação, e tendência a aumentar o teor de TiO_2 conforme aumento de tempo de flotação, indicando a falta de interação entre as partículas e o tensoativo corroborando com os resultados obtidos na Figura 32 a), Figura 32 b), Figura 33 a) e Figura 33 b).

Figura 35: Gráficos de Superfície 3D e mapas de contorno dos teores de a) sólidos (r1), b) CaCO_3 (r2), c) TiO_2 (r3) e d) SiO_2 (r4) na espuma formada pela água de lavagem simulada após flotação: Efeitos das variáveis a) X_3 - X_1 , $X_2 = 0,2\%$ m/m, $X_4 = B$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para os teores de SiO_2 (Figura 32 d) e Figura 33 d) na espuma formada pelo processo de flotação, verifica-se pouca eficiência no processo com o tensoativo A, independente da concentração (0,1% ou 0,2% m/m). Entretanto, ao utilizar o tensoativo B (Figura 34 d) e Figura 35 d) observa-se uma melhora significativa na taxa de flotação das partículas de SiO_2 , principalmente em pH 7,95, comportamento oposto ao visto para os teores de sólidos, CaCO_3 e TiO_2 (Figura 34 a), Figura 35 a), Figura 34 b), Figura 35 b), Figura 34 c), Figura 35 c)) que mostram apenas perda de eficiência na flotação, sem mudanças nas influências de cada fator. Esses resultados corroboram com os obtidos por GAO; HAN; LI (2018), que mostraram que as partículas de diatomita se tornam progressivamente mais carregadas negativamente conforme o pH da dispersão se eleva. Dessa forma, segundo LI & ISHIGURO (2016) ao estudar a adsorção de dodecil sulfato de sódio em sílica, devido a superfície hidrofóbica dos grupos

siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) há maior adsorção do tensoativo B (aniônico) em sua superfície, aumentando a taxa de flotação em pH mais baixos, conforme o pH se eleva, há desprotonação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) e repulsão eletrostática entre a superfície da partícula e o tensoativo aniônico, diminuindo a taxa de flotação. O mesmo comportamento não é visto para as demais espécies, indicando que o tipo de tensoativo só é um fator significativo para a flotação da diatomita nas condições estudadas.

5.5. Determinação das condições ótimas e validação dos modelos

Após a análise dos gráficos obtidos para os modelos de superfície de resposta, foi realizada a determinação das condições ótimas de cada um dos processos. De acordo com o modelo, a floculação máxima do TiO_2 somada a floculação mínima dos demais componentes, deveriam ocorrer com os seguintes parâmetros: 7 minutos de processo de floculação, utilização de 20ppm m/m do polímero Sigmapol N100 (Polímero A) em pH 7,9. Na Tabela 11 é mostrada a comparação entre os teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 em % da água de lavagem simulada, os valores preditos pelo modelo e os valores obtidos nos ensaios de floculação.

Tabela 11: Teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 em % da água de lavagem simulada, dos valores preditos pelo modelo com 76,5% de confiabilidade e valores reais obtidos pela floculação seletiva utilizando os fatores ótimos definidos pelo modelo.

	Água de lavagem simulada	Sobrenadante do floculado (Modelo – 76,5% confiabilidade)	Sobrenadante do Floculado (Real)
Sólidos (%)	2,11	0,458	0,633
CaCO_3 (%)	1,44	0,376	0,223
TiO_2 (%)	0,14	0,001	0,045
SiO_2 (%)	0,26	0,081	0,360

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível verificar que os valores preditos pelo modelo de floculação com 76,5% de confiabilidade não foram similares aos resultados obtidos no ensaio real. Esses resultados mostram uma incoerência entre o modelo matemático desenvolvido em função dos ensaios realizados. Segundo KARIMIFARD & MOGHADDAM (2018); TAN *et al.* (2013), embora a metodologia de superfície de resposta seja uma ferramenta poderosa para a otimização de processos, a forma a qual ela é utilizada pode se transformar em um verdadeiro desafio. As validações estatísticas bem como o modelo como um todo vão depender não só dos parâmetros definidos para serem estudados, mas também as respostas a serem avaliadas. A complexidade

dos processos como a floculação pode levar a uma necessidade maior de variáveis e pontos necessários para se formar uma equação robusta e confiável. (MORUZZI & OLIVEIRA, 2012) No caso da floculação, uma variável não considerada na construção do modelo, que pode ter afetado a validação do mesmo, é a temperatura da dispersão, que como descrito por FITZPATRICK *et al.* (2005) pode afetar a formação de flocos, e consequentemente a eficiência final do processo.

Quanto a validação do processo visando máxima flotação do TiO_2 e mínima flotação dos demais componentes, os parâmetros definidos foram: 7 minutos de processo de flotação, com uso de 0,2% m/m do tensoativo cloreto de cetil trimetil amônio (Tensoativo A), em solução com pH 10,0. Na Tabela 12 é mostrada a comparação entre os teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 em % da água de lavagem simulada, os valores preditos pelo modelo e os valores obtidos nos ensaios.

Tabela 12: Teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 em % da água de lavagem simulada, dos valores preditos pelo modelo com 76,9% de confiabilidade e valores reais obtidos pela flotação seletiva utilizando os fatores ótimos definidos pelo modelo.

	Água de lavagem simulada	Material flotado (Modelo – 76,9% Confiabilidade)	Material flotado (Real)
Sólidos (%)	2,11	2,127	2,814
CaCO_3 (%)	1,44	1,789	2,480
TiO_2 (%)	0,14	0,275	0,270
SiO_2 (%)	0,26	0,064	0,060

Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso da técnica de flotação, embora os teores de sólidos e óxidos do material flotado tenham uma pequena diferença quando comparados aos valores preditos pelo modelo, a diferença é encontrada principalmente nos teores de sólidos e CaCO_3 , indicando seletividade quanto ao TiO_2 . Os valores obtidos mostram que por meio da técnica de flotação com parametrização conforme modelo sugerido, é possível concentrar os sólidos da água de lavagem simulada no material flotado em cerca de 132%, enquanto a concentração de CaCO_3 e TiO_2 aumenta 172% e 192% respectivamente. Além disso, é possível verificar que o material mais afetado foi o SiO_2 , que mesmo com o aumento da quantidade de sólidos totais, teve uma redução de 76,9% no material flotado, confirmando os resultados obtidos pelo modelo. Da mesma forma que a técnica de floculação, LI *et al.* (2018) mostram que a temperatura também afeta a técnica de flotação, com o aumento da temperatura, as bolhas formadas no processo tendem a ter um

diâmetro menor, com maior probabilidade de encontro com as partículas, podendo aumentar eficiência do processo, entretanto, no caso deste trabalho, a temperatura não se demonstrou suficiente para invalidar o modelo como o visto no caso da floculação.

5.6. Recuperação de TiO_2 em água de lavagem de tanques da indústria de tintas (final)

Após validação do modelo quanto a técnica de flotação, a última etapa deste trabalho foi aplicar o método de flotação considerando os parâmetros ótimos definidos pelo modelo em amostra de água de lavagem de tanques da indústria de tintas final obtida conforme descrito no item 4.2.2.2. Os resultados se encontram na Tabela 13 onde é mostrada a comparação entre os teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 , pH e condutividade elétrica das amostras de água de lavagem simulada e final, com suas respectivas frações de cada óxido.

Tabela 13: Comparação entre teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 , pH e condutividade elétrica das amostras de água de lavagem simulada e final, com suas respectivas frações de cada óxido.

	Sólidos (%)	CaCO_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)
Água de lavagem simulada	2,11	1,44	0,14	0,26	7,95	2,62
Frações (%)	-	78	8	14	-	-
Água de lavagem final	2,52	1,73	0,25	0,31	8,01	2,72
Frações (%)	-	76	11	14	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível verificar que a amostra de água de lavagem final é muito similar a água de lavagem simulada, inclusive a proporção entre as frações de cada componente principal estudado. Dessa forma, ao prosseguir com o ensaio de flotação, foi realizado um acompanhamento dos teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 do material flotado após 1 minuto e 7 minutos de flotação, conforme mostrado a seguir na Tabela 14.

Tabela 14: Acompanhamento de teores de sólidos, CaCO_3 , TiO_2 e SiO_2 da água de lavagem final no tempo inicial (0 minutos), e material flotado após 1 minuto de processo e 7 minutos de processo.

Tempo de flotação	0 minutos	1 minuto	7 minutos
Sólidos (%)	2,52	5,63	1,30
CaCO_3 (%)	1,73	4,97	0,63
TiO_2 (%)	0,25	0,54	0,32
SiO_2 (%)	0,31	0,13	0,16

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que após 1 minuto de processo, há mais que o dobro do teor de sólidos totais no material flotado, os teores de TiO_2 e CaCO_3 seguem a mesma tendência nessa etapa do processo, indicando não haver seletividade quanto a estes materiais, porém, verifica-se que o

teor de SiO_2 cai pela metade, confirmando os resultados obtidos no modelo. Após 7 minutos de processo, o que se vê é a diminuição na quantidade de sólidos totais, com destaque para o teor de CaCO_3 que diminui para cerca de um terço da quantidade inicial, enquanto o TiO_2 permanece em um teor similar até o fim do processo.

Na Tabela 15 é mostrado o acompanhamento da recuperação total acumulada de TiO_2 e a pureza do TiO_2 considerando a água de lavagem de tanques da indústria de tintas final sendo o tempo inicial (0 minutos) e o material flotado após 1 minuto e 7 minutos de processo.

Tabela 15: Acompanhamento da recuperação e pureza de TiO_2 (%) no tempo inicial (0 minutos), e material flotado após 1 minuto de processo e 7 minutos de processo.

Tempo de flotação	0 minutos	1 minuto	7 minutos
Recuperação TiO_2 (%)	0,00	9,07	70,8
Pureza TiO_2 (%)	10,90	9,65	25,0

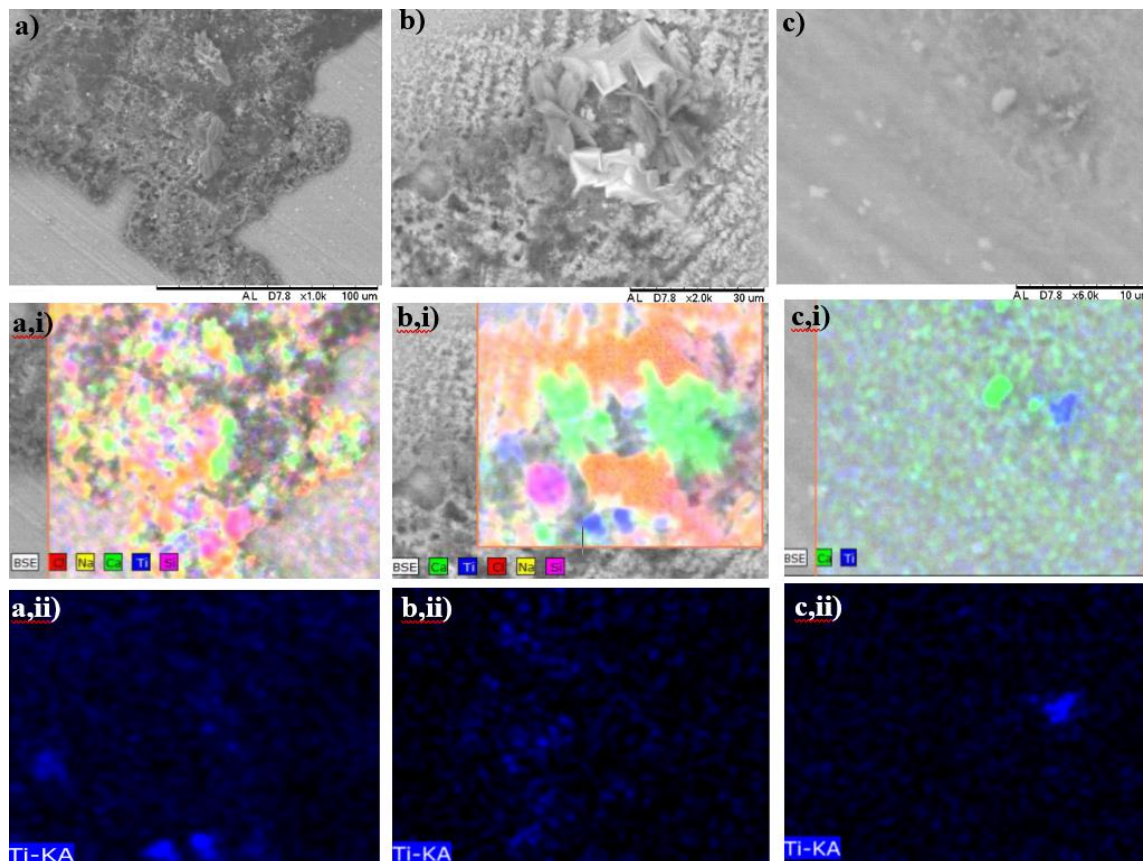
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que em 1 minuto de processo de flotação, a pureza de TiO_2 é ligeiramente menor que a encontrada na água de lavagem, indicando que nesse momento, o material flotado apresenta-se apenas como uma concentração dos sólidos do material, sem seletividade quanto a separação dos componentes. Após 7 minutos de processo, verifica-se que a pureza sobe de 9,65% (1 minuto) para 25,0%. Esse resultado indica que conforme o processo de flotação continua, a probabilidade de encontro entre as partículas de TiO_2 e as bolhas também aumentam, melhorando a eficiência do processo de separação chegando a uma recuperação de 70,8% do total de TiO_2 contido na água de lavagem de tanques final. Outros trabalhos relacionados a recuperação de TiO_2 até apresentam maiores eficiências, como no estudo de ZHANG *et al.* (2018), que conseguem uma recuperação de 92,8% utilizando extratos vegetais como coagulantes numa dispersão apenas com TiO_2 com tamanhos de partículas entre (50nm-200nm). Outros estudos relatados por PATCHAIYAPPAN *et al.* (2016), mostram que em dispersões com TiO_2 fotocatalítico, é possível recuperar até 99% do material utilizando técnicas de redução catalítica. Entretanto, ao se deparar com matrizes mais complexas como as de tintas e efluentes as eficiências dos processos tendem a diminuir, como descrito por KHEZRI *et al.* (2012) que ao utilizar diversos processos combinados de digestão ácida, centrifugação e calcinação, consegue aumentar a pureza do TiO_2 na borra de tintas automotivas de 35,18% para 67,41% não chegando a níveis de pureza e recuperação tão grandes quanto os encontrados em matrizes mais simples mesmo utilizando processos custosos e não ambientalmente amigáveis.

5.7. TiO₂ recuperado

Após o processo de recuperação de TiO₂ pela técnica de flotação, o material recuperado foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura para verificação de sua morfologia conforme descrito no item 4.1.3.7.

Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise elementar por espectroscopia por energia dispersiva com mapa de cores, do material flotado da água de lavagem final a) com ampliação de 1000x, b) com ampliação de 2000x e c) com ampliação de 5000x; i) mapa de cores de elementos identificados, com exceção do Al, utilizado como porta amostra, ii) mapa de cores, considerando apenas o Ti.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 36 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise elementar por espectroscopia por energia dispersiva com mapa de cores por elemento, do material flotado da água de lavagem final em três diferentes locais da amostra. Na Figura 36 a), a,i) e a,ii) são mostradas as imagens de um local da amostra com ampliação de 1000x, a análise de EDS com mapa de cores, e o mapa de cor evidenciando apenas o elemento Ti. O mesmo é feito nas Figura 36 b) e c), que demonstram dois locais distintos da amostra, e com ampliação de 2000x e 5000x respectivamente. É possível verificar que independentemente do local analisado, o TiO₂ se encontra aglomerado em outras estruturas, como material orgânico, sal de NaCl e até mesmo partículas de SiO₂ e CaCO₃. Resultados similares são obtidos por

PATCHAIYAPPAN *et al.* (2016) que verificam por microscópio eletrônico de varredura que ao coagular TiO_2 com extratos vegetais, as partículas de TiO_2 tem maior afinidade em preencher os poros internos estruturais formados pela aglomeração do coagulante devido a estabilização de cargas na superfície das partículas do que permanecerem depositados na superfície plana do coagulante.

6. Conclusões

Por meio de medidas de pH, condutividade elétrica, gravimetria, FRX, RMN, TGA e MEV-EDS foi possível determinar as propriedades e composição média da água proveniente da lavagem de tanques da indústria de tintas imobiliárias. A utilização da superfície de resposta mostrou que ambas as técnicas de floculação e flotação com os fatores estudados poderiam ser aplicadas de forma seletiva para a recuperação do TiO_2 . Os modelos de superfície de respostas mostraram que para o conjunto de fatores estudados, as condições ótimas para floculação seletiva de TiO_2 são de 7 minutos de processo de floculação, com a utilização de 20ppm m/m do polímero Sigmapol N100 (Polímero A) em pH 7,9, entretanto, resultados obtidos pelos ensaios não se comportaram de acordo com o que o modelo havia previsto, não mostrando válido estatisticamente.

Já em relação ao processo de flotação, as condições ótimas para a flotação seletiva do TiO_2 foram de 7 minutos de processo de flotação, com uso de 0,2% m/m do tensoativo cloreto de cetil trimetil amônio (Tensoativo A), em pH 10,0, obtendo resultados muito similares ao modelo proposto, sendo validado estatisticamente para prosseguir para os ensaios em água de lavagem de tanques final. Os resultados obtidos no processo de flotação foram de teor de sólidos de 1,30%, teor de CaCO_3 de 0,63%, TiO_2 de 0,32% e SiO_2 de 0,16%, chegando a uma recuperação de 70,9% do TiO_2 contido na água de lavagem de tanques da indústria de tinta com uma pureza de 25%, além disso, caracterizações complementares mostraram que as partículas se encontram ainda recobertas pelo tensoativo catiônico, além de outros materiais orgânicos encontrados no material.

7. Estudos Futuros

Os resultados obtidos neste trabalho abrem um precedente importante ao recuperar o TiO_2 de uma matriz tão complexa como a água de lavagem de tanques da indústria de tintas utilizando a flotação, técnica amplamente disponível em estações de tratamento de efluentes, possibilitando uma futura aplicação em escala industrial. Embora a pureza do TiO_2 recuperado seja de apenas 25,0%, a técnica de flotação se demonstrou bastante modelável. Trabalhos futuros abordando parâmetros adicionais como a utilização de agentes depressores, outros tensoativos com maior seletividade e até mesmo pré tratamentos podem ser feitos a fim de se otimizar ainda mais o processo, buscando melhores resultados de pureza e recuperação.

Além disso, no caso do TiO_2 recuperado pela flotação seletiva, a presença de outros materiais orgânicos, como tensoativos, polímeros e dispersantes podem auxiliar a incorporação do material em compósitos e blendas a fim de melhorar sua compatibilidade final.

8. Referências Bibliográficas

ABETRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais. São Paulo, 2003.

ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS. A Indústria Química – Conceito. Disponível em: <<https://abiquim.org.br/includes/pdf/indQuimica/AIndustriaQuimica-Conceitos.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2018.

ABOULHASSAN, Moulay ABDELAZIZE & SOUABI, S & YAACOUBI, A & BAUDU, Michel. (2014). TREATMENT OF PAINT MANUFACTURING WASTEWATER BY THE COMBINATION OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESSES. International Journal of Science, Environment and Technology. 3. 1747 – 1758.

ABRAFATI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS. Números do Setor – A indústria de tintas. Disponível em: <https://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>. Acesso em: 13 January 2020.

ALMESFER, Nasser; HAIGH, Chris; INGHAM, Jason. Waste paint as an admixture in concrete. *Cement And Concrete Composites*, [s.l.], v. 34, n. 5, p.627-633, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.001>

ANDRADE, Fernanda Santos. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO IMPELIDOR NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO. 2014. 51 f. Monografia (Especialização) - Curso de Tratamento de Minérios, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

ANIYIKAIYE, T., OLUSEYI, T., ODIYO, J., & EDOKPAYI, J. (2019). Physico-Chemical Analysis of Wastewater Discharge from Selected Paint Industries in Lagos, Nigeria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(7), 1235. doi:10.3390/ijerph16071235

APOSTOL, G., KOUACHI, R. and CONSTANTINESCU, I. “Optimization of coagulation-flocculation process with aluminum sulfate based on response surface methodology,” *UPB Scientific Bulletin*, vol. 73, no. 2, pp. 1454–2331, 2011.

BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães; FREITAS, Livia Dias Câmpelo; FRANCA, Silvia Cristina Alves. DESESTABILIZAÇÃO DE UMA SUSPENSÃO COLOIDAL DE DIÓXIDO DE TITÂNIO. *HOLOS*, [S.l.], v. 4, p. 12-17, set. 2016. ISSN 1807-1600. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/4823>>. Acesso em: 15 set. 2018. doi:<https://doi.org/10.15628/holos.2016.4823>.

BARHOUM, Ahmed *et al.* Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating. *Acs Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 6, n. 4, p.2734-2744, 4 fev. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/am405278j>.

BERANEK, Radim. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Advances In Physical Chemistry*, [s.l.], v. 2011, p.1-20, 2011. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/786759>.

BROWN, G. E., HENRICH, V. E., CASEY, W. H., CLARK, D. L., EGGLESTON, C., FELMY, A., ZACHARA, J. M. (1999). Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chemical Reviews*, 99(1), 77–174. doi:10.1021/cr980011z

CHARUK, J. H. M., GREY, A. A., & REITHMEIER, R. A. F. (1998). Identification of the synthetic surfactant nonylphenol ethoxylate: a P-glycoprotein substrate in human urine. *American Journal of Physiology Renal Physiology*, 274(6), F1127-F1139. doi:10.1152/ajprenal.1998.274.6.f1127

CHEN, F., MIAO, Y., MA, L., ZHAN, F., WANG, W., CHEN, N., & XIE, Q. (2019). Optimization of pore structure of a clayey diatomite. *Particulate Science and Technology*, 1–7. doi:10.1080/02726351.2019.1567635

CHEN, Q., SCHEERDER, J., de VOS, K., & TAK, R. (2017). Influence of cosolvent retention on film formation and surface mechanical properties of water based acrylic coatings by atomic force microscopy. *Progress in Organic Coatings*, 102, 231–238. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.10.018

CHRISTENSEN II, D, J. COMPOSITION EFFECTS ON SHEEN AND SPREAD RATE OF AN INTERIOR FLAT, ONE COAT LATEX PAINT FORMULATION. 2015. Thesis (Master of Science in Polymers and Coatings) – Faculty of California Polytechnic State University – San Luis Obispo. 2015. Available in: <https://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2612&context=theses>. Acessado em 23-09-2019

CRACIUN, GABRIELA *et al.*. Synthesis and Characterization of Poly (Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Flocculant Obtained by Electron Beam Irradiation. *Mat. Res., São Carlos*, v. 18, n. 5, p. 984-993, Oct. 2015. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000500984&lng=en&nrm=iso>. access on 02 Feb. 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.008715>.

CRAWFORD, C. B., & QUINN, B. (2017). Microplastic separation techniques. *Microplastic Pollutants*, 203–218. doi:10.1016/b978-0-12-809406-8.00009-8

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral Brasileiro – Brasília Ano – XXXVI. ISSN 0101 – 2053. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016>. Acesso em: 15 ago. 2018

DREW CHEMICAL CORP. (United States). Thomas P. Brennan. Recovery and reuse of paint solids from waste water. US nº US4096061A, 05 jan. 1977, 20 jun. 1978.

DUPONT™ TI-PURE® TITANIUM DIOXIDE. TITANIUM DIOXIDE FOR COATINGS. Disponível em: https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/es_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf. Acesso em: 15 ago. 2018

DUQUESNE, S; LEFEBVRE, J; DELOBEL, R; CAMINO, G; LEBRAS, M; SEELEY, G. Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers—part 1: mechanism of degradation. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 83, n. 1, p. 19-28, jan. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(03\)00176-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(03)00176-9).

ENGHOLM-KELLER, Kasper; LARSEN, Martin R.. Titanium dioxide as chemo-affinity chromatographic sorbent of biomolecular compounds — Applications in acidic modification-specific proteomics. *Journal Of Proteomics*, [s.l.], v. 75, n. 2, p.317-328, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jprot.2011.07.024>.

ERIKSSON, Anna I. K. *et al.*. Physicochemical Characterization of Phosphopeptide/Titanium Dioxide Interactions Employing the Quartz Crystal Microbalance Technique. *The Journal Of Physical Chemistry B*, [s.l.], v. 117, n. 7, p.2019-2025, 6 fev. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp310161m>.

ESPARZA, Ricardo & BA, Ma & PÉREZ, Elías & GAMA Goicochea, Armando. (2015). Importance of Molecular Interactions in Colloidal Dispersions. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2015. 1-8. 10.1155/2015/683716.

ESPIRITU, E.r.l. *et al.*. The effect of dissolved mineral species on bastnäsite, monazite and dolomite flotation using benzohydroxamate collector. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 539, p.319-334, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.038>.

FARDIN, Hedelvan Emerson; NOGUERA, Jorge Orlando Cuéllar. Uma perspectiva dos resíduos de tinta e vernizes no município de Sobradinho/RS. *Revista Monografias Ambientais*, [S.l.], p. 61-73, dez. 2015. ISSN 2236-1308. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/view/19812>>. Acesso em: 14 jan. 2020. doi:<http://dx.doi.org/10.5902/2236130819812>.

FAZENDA, Jorge M. R. (coordenador), Tintas & Vernizes – Ciências e Tecnologia, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, 3a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2005.

FENG, Bo & YONG, Andrew & AN, Hui. (2007). Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process. *Materials Science and Engineering: A*. 445. 170-179. 10.1016/j.msea.2006.09.010.

FILIPPOV, L.o. *et al.*. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue. *Minerals Engineering*, [s.l.], v. 123, p.85-94, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.001>.

FITZPATRICK, C.s.B.; FRADIN, E.; GREGORY, J.. Temperature effects on flocculation, using different coagulants. *Water Science And Technology*, [S.L.], v. 50, n. 12, p. 171-175, 1 dez. 2004. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2004.0710>

FONTANA, D., KULKARNI, P., PIETRELLI, L., 2005. Extraction of titanium(IV) from acidic media by 2- ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Hydrometallurgy* 77, 219-225.

FU, Zhenwen; HEJL, Andy; SWARTZ, Andy; BESHAA, Kebede; DOMBROWSKI, Gary. Film Formation Through Designed Diffusion Technology. *Protective Coatings*, [S.L.], p. 153-168, 2017. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-51627-1_7.

GAO, Ying & HAN, Yuexin & LI, Wenbo. (2018). Flotation Behavior of Diatomite and Albite Using Dodecylamine as a Collector. *Minerals*. 8. 371. 10.3390/min8090371.

GÁZQUEZ, Manuel Jesús *et al.*. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences And Applications*, [s.l.], v. 05, n. 07, p.441-458, 2014. Scientific Research Publishing, Inc,. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2014.57048>.

GYSAU, Detlef. Fillers for Paints, Fundamentals and Applications. 3. ed. Hannover: Vincentz Network, 2017. ISBN 978-3-86630-525-0.

GHIMICI, Luminita; NICHIFOR, Marieta. Separation of TiO₂ particles from water and water/methanol mixtures by cationic dextran derivatives. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 98, n. 2, p.1637-1643, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.085>.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Plano de resíduos sólidos do estado de São Paulo. Secretaria do Estado do Meio Ambiente. 1º Edição, São Paulo, 2014.

GUARESI, André, M. Diagnóstico, caracterização e levantamento de resíduos sólidos perigosos. Instrumento para implementação de um programa de gestão em uma indústria de tintas. 2004. 118p. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental – UNESC, Criciúma – SC, 2004.

HALDAR, S. K. (2018). Mineral Processing. Mineral Exploration, 259–290. doi:10.1016/b978-0-12-814022-2.00013-7

HAN, Jie; LIU, Songyang. Myristic acid-hybridized diatomite composite as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage. Rsc Advances, [s.l.], v. 7, n. 36, p.22170-22177, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra02385e>.

HAWKINS, Tyler, "Surface Charge Characterization of Anatase and Rutile using Flow Adsorption Microcalorimetry." Thesis, Georgia State University, 2016. https://scholarworks.gsu.edu/geosciences_theses/103

HOCKING, M. B.; KLIMCHUK, K. A.; LOWEN, S.. Polymeric Flocculants and Flocculation. Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, [S.L.], v. 39, n. 2, p. 177-203, 18 maio 1999. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/mc-100101419>.

HORTA, D. G., MONTE, M. B. M., & LEAL-FILHO, L. S. (2017). Effect of dissolution kinetics on flotation response of calcite with oleate. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 34(4), 1035–1042. doi:10.1590/0104-6632.20170344s20150779

HUSSAIN, S.M., KAMAL, M.S., & MURTAZA, M. (2019). Synthesis of Novel Ethoxylated Quaternary Ammonium Gemini Surfactants for Enhanced Oil Recovery Application.

IBRAHIM, Mousa. (2012). A full-scale biological aerated filtration system application in the treatment of paints industry wastewater. AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY. 11. 10.5897/AJB12.1246.

ISLAM, M.F., BISWAS, R.K., MUSTAFA, C.M., 1985. Solvent extraction of Ti(IV), Fe(III) and Fe(II) from acidic sulfate medium with di-o-tolyl phosphoric acid-benzene—hexan-1-ol system: A separation and mechanism study. Hydrometallurgy 13, 365-376.

JIE Ma, RUNNAN Wang, XIYUE Wang, HAO Zhang, BO Zhu, LILI Lian, DAWEI Lou, Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 7, Issue 3, 2019, 103049,

JO, H.; JO, H.Y.; RHA, S.; LEE, P.-K. Direct Aqueous Mineral Carbonation of Waste Slate Using Ammonium Salt Solutions. *Metals* 2015, 5, 2413-2427.

JORDAN, V., JAVORNIK, U., PLAVEC, J., PODGORNIK, A., & REČNIK, A. (2016). Self-assembly of multilevel branched rutile-type TiO₂ structures via oriented lateral and twin attachment. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep24216

KARLSSON, Mikael & CORR, Daniel & FORSGREN, Christer & STEENARI, Britt-Marie. (2015). Recovery of titanium dioxide and other pigments from waste paint by pyrolysis. *Journal of Coatings Technology and Research*. 12. 10.1007/s11998-015-9707-y.

KARIMIFARD, Shahab; MOGHADDAM, Mohammad Reza Alavi. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 640-641, p. 772-797, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.355>.

KATEPALLI, Hari, "FORMATION AND STABILITY OF EMULSIONS: EFFECT OF SURFACTANT-PARTICLE INTERACTIONS AND PARTICLE SHAPE" (2014). Open Access Dissertations. Paper 295. https://digitalcommons.uri.edu/oa_diss/295

KHEZRI, S. M., SHARIAT, S. M., & TABIBIAN, S. (2012). Evaluation of extracting titanium dioxide from water-based paint sludge in auto-manufacturing industries and its application in paint production. *Toxicology and Industrial Health*, 29(8), 697–703. doi:10.1177/0748233711430977

KÖRBAHTI, B. K., AKTAŞ, N., & TANYOLAÇ, A. (2007). Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 83–90. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.005

KUMAR, A. , WOLF, E. E. and MUKASYAN, A. S. (2011), Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel—Reaction pathways. *AIChE J.*, 57: 2207-2214. doi:10.1002/aic.12416

KUMAR, R.; MANDRE, N.R.. Recovery of iron from iron ore slimes by selective flocculation. J. S. Afr. Inst. Min. Metall., Johannesburg , v. 117, n. 4, p. 397-400, Apr. 2017 . Available from <http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532017000400015&lng=en&nrm=iso>. access

on 24 Sept. 2019. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2017/v117n4a12>.

LARROYD, F., PETTER, C. O., SAMPAIO, C. H. (2002). Purification of north Brazilian kaolin by selective flocculation, Minerals Engineering. n. 15, p.1191-1192.

LARROYD, Fábio. SEPARAÇÃO CALUNITA-DIÓXIDO DE TITÂNIO POR FLOCULAÇÃO SELETIVA: MECANISMO, SELETIVIDADE E APLICAÇÃO NO CAULIM DO RIO JARI (AP). 2001. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

LEE, B.J.; SCHLAUTMAN, M.A. Effects of Polymer Molecular Weight on Adsorption and Flocculation in Aqueous Kaolinite Suspensions Dosed with Nonionic Polyacrylamides. Water 2015, 7, 5896-5909.

LI, Mei; GAO, Kai; ZHANG, Dongliang; DUAN, Haijun; MA, Linlin; HUANG, Lan. The influence of temperature on rare earth flotation with naphthyl hydroxamic acid. Journal Of Rare Earths, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 99-107, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2017.07.004>.

LI, P., & ISHIGURO, M. (2016). Adsorption of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) on silica. Soil Science and Plant Nutrition, 62(3), 223–229. doi:10.1080/00380768.2016.1191969

LI, Yuhua *et al.*. Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process. Hydrometallurgy, [s.l.], v. 178, p.1-6, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.019>.

LIMA, Jéssica Lemos. FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS: estado da arte. 2017. 66 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Cefet-mg, Araxá, 2017.

LIMA, Neymayer & VALADÃO, George & PERES, A.E.C.. (2013). Effect of particles size range on iron ore flotation. Rem: Revista Escola de Minas. 66. 251-256. 10.1590/S0370-44672013000200018.

MANNARI, Vijay; PATEL, Chintankumar J.. Understanding Coatings Raw Materials. Hannover: Vincentz Network, 2015. ISBN: 978-3-86630-603-5.

MAREE JP, ZVINOWANDA CM, MUJURU M, MATSAPOLA RM, DELPORT DJ, *et al.*. (2012) Recovery of Calcium Carbonate from Wastewater Treatment Sludge Using a Flotation Technique. J Chem Eng Process Technol 3:130. doi:10.4172/2157-7048.1000130

MATHUR, Sharad. Kaolin Flotation. Journal Of Colloid And Interface Science, [s.l.], v. 256, n. 1, p.153-158, dez. 2002. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8271>.

MATVEEVA, L. Y., & YASTREBINSKAYA, A. V. (2019). Effect of coalescents on properties of protective styrene-acrylate latex coatings of oriented particle chipboards. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 687, 022018. doi:10.1088/1757-899x/687/2/022018

MIETTINEN, Tatu; RALSTON, John; FORNASIERO, Daniel. The limits of fine particle flotation. Minerals Engineering, [s.l.], v. 23, n. 5, p.420-437, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006>.

MIKULEC, Jozef; POLAKOVIČOVÁ, Gabriela; CVENGROŁ, Ján. Flocculation Using Polyacrylamide Polymers for Fresh Microalgae. Chemical Engineering & Technology, [s.l.], v. 38, n. 4, p.595-601, 10 mar. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201400639>.

MOHAMMED, Abdulrahman & NEHDI, Moncef & ADAWI, Aiham. (2008). Recycling waste latex paint in concrete with added value. ACI Materials Journal. 105. 367-374.

MOHTASHAMI, Syed Reza, "Electroflotation for Treatment of Paint Wastewater: Experiments, Kinetics and Hydrodynamics" (2018). Electronic Thesis and Dissertation Repository. 5871. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/5871>

MORUZZI, Rodrigo Braga; OLIVEIRA, Samuel Conceição de. Mathematical modeling and analysis of the flocculation process in chambers in series. Bioprocess And Biosystems Engineering, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 357-363, 14 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-012-0791-4>.

NASCIMENTO, F.C, DUARTE, C.L. Treatment of industrial wastewater from paint industry by electron beam irradiation. In RADTECH – International Congress. 29 April to 02 May, 2012. Chicago, USA

NASCIMENTO, Fernando Codelo. Tratamento de efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura por irradiação com feixe de elétrons. 2013. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/T.85.2013.tde-29112013-153312. Acesso em: 2019-09-23.

NAYL, A.E.A. & ALY, H.F. Rare Met. (2017) 36: 676. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0590-6>

NBR 10.004:2004. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.

NEHDI, Moncef; SUMNER, Jon. Recycling waste latex paint in concrete. Cement And Concrete Research, [s.l.], v. 33, n. 6, p.857-863, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)01084-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(02)01084-0).

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM, 2011. (Serie Tecnologia Mineral, 89)

OI, Lee Eng; CHOO, Min-Yee; LEE, Hwei Voon; ONG, Hwai Chyuan; HAMID, Sharifah Bee Abd; JUAN, Joon Ching. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. Rsc Advances, [S.L.], v. 6, n. 110, p. 108741-108754, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra22894a>

OHENOJA, Katja. (2015). Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO₃ and TiO₂. 10.13140/RG.2.1.4321.5525.

ORUÇ ŞAPÇI, Filiz & SABAH, Eyup. (2006). Effect of Mixing Conditions on Flocculation Performance of Fine Coal Tailings. IMPC 2006 - Proceedings of 23rd International Mineral Processing Congress.

PATCHAIYAPPAN, Arunkumar; SARAN, Sarangapany; DEVIPRIYA, Suja Purushothaman. Recovery and reuse of TiO₂ photocatalyst from aqueous suspension using plant based coagulant - A green approach. Korean Journal Of Chemical Engineering, [S.L.], v. 33, n. 7, p.

2107-2113, 5 maio 2016. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11814-016-0059-9>.

PAOLA, Agatino di; BELLARDITA, Marianna; PALMISANO, Leonardo. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 36-73, 18 jan. 2013. MDPI AG.
<http://dx.doi.org/10.3390/catal3010036>.

PRIETO, F. & BARRADO, E. & VEGA, Marisol & DEBAN, L.. (2001). Measurement of Electrical Conductivity of Wastewater for Fast Determination of Metal Ion Concentration. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 74. 10.1023/A:1013710413982.

PURWANTO, Purwanto, Ari Dina P. CITRA, and Henna R. SOENOKO. "Life Cycle Assessment and Quality of Utilization of Paint Waste as a Raw Material of Paving Block". *Journal of Ecological Engineering* 21 no. 2 (2020).

RAMACHANDRA RAO, S. (2006). Physical and Physico-Chemical Processes. *Waste Management Series*, 35–69. doi:10.1016/s0713-2743(06)80088-7

RUBIN, Alan J.; HABERKOST, Donald C.. Coagulation and Flotation of Colloidal Titanium Dioxide. *Separation Science*, [s.l.], v. 8, n. 3, p.363-373, jun. 1973. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/00372367308058009>.

RUSZALA, M. J. A., ROWSON, N. A., GROVER, L. M. and CHOUDHERY, R. A. "Low Carbon Footprint TiO₂ Substitutes in Paint: A Review," *International Journal of Chemical Engineering and Applications* vol. 6, no. 5, pp. 331-340, 2015.

SAMPAIO, C.H *et al.*. Amazonian kaolin purification by selective flocculation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. Vol. 3, No.2, 1303 – 0868, 2003, pp. 202-207

SARKODIE, Bismark; ACHEAMPONG, Collins; ASINYO, Benjamin; ZHANG, Xun; TAWIAH, Benjamin. Characteristics of pigments, modification, and their functionalities. *Color Research & Application*, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 396-410, 20 fev. 2019. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/col.22359>.

SCARPELLI, Francesca; MASTROPIETRO, Teresa F.; POERIO, Teresa; GODBERT, Nicolas. Mesoporous TiO₂ Thin Films: state of the art. *Titanium Dioxide - Material For A*

Sustainable Environment, [S.L.], p. 57-80, 27 jun. 2018. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74244>.

SHEN, Qing *et al.*. Graphene/TiO₂ nanocomposite based solid-phase extraction and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for lipidomic profiling of avocado (*Persea americana* Mill.). *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 852, p.153-161, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.022>.

SHEN, Yun-Hwei (1998): Colloidal Titanium Dioxide Separation from Water by Foam Flotation, *Separation Science and Technology*, 33:16, 2623-2635. <http://dx.doi.org/10.1080/01496399808545323>

SINGH, Jaspal; CHAWLA, Malvika; KAUSHIK, R.D.. Preparation and characterization of Acrylic Emulsion paints formulated from nano-emulsion of Methyl-Metacrylate/ Butyl Acrylate. *Essence International Journal For Environmental Rehabilitation And Conservation*, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 55-60, 15 ago. 2018. MANU - International Council for Man and Nature. <http://dx.doi.org/10.31786/09756272.18.9.1.108>.

SONG, Y., ZHANG, J., GAN, W., ZHOU, J., & ZHANG, L. (2010). Flocculation Properties and Antimicrobial Activities of Quaternized Celluloses Synthesized in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3), 1242–1246. doi:10.1021/ie9015057

SOUSA, Brigida Lamim de. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ORIUNDOS DE PROCESSOS INDUSTRIAIS COM TINTAS, RESINAS E VERNIZES, VISANDO SEU REUSO. 2015. TCC (Tecnólogo em Processos Químicos), Faculdade de Pindamonhangaba, 2015. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.funvicpinda.org.br:8080/jspui/bitstream/123456789/304/1/Br%C3%ADgidaSOUSA.pdf>. Acesso em: 2019-09-15

SUOPAJÄRVI, Terhi. (2015). Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications.

TAN, Xiao-Hui; SHEN, Meng-Fen; HOU, Xiao-Liang; LI, Dan; HU, Na. Response Surface Method of Reliability Analysis and its Application in Slope Stability Analysis. *Geotechnical And Geological Engineering*, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 1011-1025, 3 mar. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10706-013-9628-4>.

TANG, Wenjiang, CHEN, Xiangping, Zhou, TAO, Duan, Hao, CHEN, Yongbin, WANG, Jian, Recovery of Ti and Li from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process, *Hydrometallurgy* (2014), doi: 10.1016/j.hydromet.2014.05.013

TAO, Hong; HE, Yangyang; ZHAO, Xu. Preparation and characterization of calcium carbonate–titanium dioxide core–shell ($\text{CaCO}_3@ \text{TiO}_2$) nanoparticles and application in the papermaking industry. *Powder Technology*, [s.l.], v. 283, p.308-314, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.039>.

TRINH, Thuy Khanh; KANG, Lim-seok. Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation Tests. *Environmental Engineering Research*, [s.l.], v. 15, n. 2, p.63-70, 30 jun. 2010. Korean Society of Environmental Engineering. <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2010.15.2.063>.

TRINH, T. K., & KANG, L. S. (2011). Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(7), 1126–1135. doi:10.1016/j.cherd.2010.12.004

TSAKIRIDIS, P.E., OUSTADAKIS, P., KATSIAP, A., PERRAKI, M., AGATZINI-LEONARDOU, S., 2011. Synthesis of TiO_2 nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud. *J. Hazard.Mater.* 194, 42-47.

WAGNER, J. R., MOUNT, E. M., & GILES, H. F. (2014). Design of Experiments. *Extrusion*, 291–308. doi:10.1016/b978-1-4377-3481-2.00025-9

WANG, C., WANG, H., LIU, Y., & HUANG, L. (2016). Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 139, 866–872. doi:10.1016/j.jclepro.2016.08.111

WANG, Yan; HE, Yiming; LAI, Qinghua; FAN, Maohong. Review of the progress in preparing nano TiO_2 : an important environmental engineering material. *Journal Of Environmental Sciences*, [S.L.], v. 26, n. 11, p. 2139-2177, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.023>.

ZHANG, Wensheng; ZHU, Zhaowu; CHENG, Chu Yong. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, [S.L.], v. 108, n. 3-4, p. 177-188, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>.

ZHANG, Qijun; WU, Yufeng; ZUO, Tieyong. Green Recovery of Titanium and Effective Regeneration of TiO₂ Photocatalysts from Spent Selective Catalytic Reduction Catalysts. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 3091-3101, 12 jan. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03038>.