

## ESTUDO DE CASO PARA UMA POSSÍVEL MODIFICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA FÁBRICA DE $TiO_2$ PARA UM PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS.

**Resumo:** *A crise hídrica e a necessidade de otimizar os processos industriais, no que tange a reduzir os impactos ambientais na geração de efluentes, inerentes aos processos químicos utilizados na produção de dióxido de titânio pelo ciclo sulfato, justifica um maior aprimoramento sobre o tema em questão. Assim, este artigo tem por objetivo apresentar um estudo de caso para avaliar uma alternativa para o tratamento do efluente de uma indústria de processamento de dióxido de titânio, visando reutilizar no todo, ou em partes, a água residual de um proposto processo unitário, que precipitaria a maior quantidade possível de íons férricos, que se apresenta como o principal contaminante deste efluente. Com a implementação propostas por esse estudo de caso, através de uma análise teórica e com suas devidas operações unitárias, não mais haverá a necessidade de descarte do efluente no mar, reduzindo os impactos ambientais inerentes a esse processo e reduzindo os gastos na produção de água tratada para o processo produtivo, já que este, em partes, será fornecido pelo processo aqui proposto neste artigo.*

**Palavras-chave:** *Impactos ambientais; efluente; precipitação; reuso.*

## CASE STUDY FOR A POSSIBLE MODIFICATION OF THE EFFLUENT TREATMENT OF A TiO<sub>2</sub> FACTORY FOR A FERRIC ION PRECIPITATION PROCESS

**Abstract:** *he water crisis and the need to optimize the industrial processes, regarding the reduction of environmental impacts in the generation of effluents, inherent to the chemical processes used in the production of titanium dioxide by the sulfate cycle, justifies a better improvement on the subject in question. The aim of this paper is to present a case study to evaluate an alternative for the treatment of the effluent of a titanium dioxide processing industry, aiming to reuse the residual water of a proposed unitary process in whole or in part. would precipitate the largest possible amount of ferric ions, which is the main contaminant of this effluent. With the implementation proposed by this case study, through a theoretical analysis and with its due unitary operations, there will no longer be a need to dispose of the effluent at sea, reducing the environmental impacts inherent to this process and reducing the expenses in the production of water processed in the production process, since this, in parts, will be provided by the process proposed here in this article.*

**Keywords:** *Environmental impacts; Effluent; Precipitation; Reuse.*

## **1. INTRODUÇÃO**

O crescente consumo de água tem feito do reuso planejado uma necessidade primordial. Essa Prática deve ser considerada parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional da água, o qual inclui também, o controle de perdas, redução do consumo de água e a minimização da geração de efluentes.

O reuso e reciclo de águas em indústrias vem ganhando muito foco nos dias atuais, devido a necessidade de redução dos custos finais de produção, além de que a preocupação com as questões ambientais, que vem crescendo cada vez maior nas empresas, seria um condicionante primordial na aceitação desta empresa diante dos clientes e população circunvizinhas a esta (MIERZWA E HESPANHOL, 2005).

Segundo Mancuso (2003), o termo água de reuso passou a ser utilizado com maior frequência na década de 1980, quando as águas foram ficando cada vez mais caras, afetando o produto final quando utilizadas no processo de fabricação. Pelo fato do preço e a qualidade afetarem o produto final e conseqüentemente o sucesso da empresa, a indústria passou a procurar dentro de suas próprias plantas, a solução para o problema tentando reaproveitar o máximo seus próprios efluentes.

Para a aplicação do reuso em processos industriais, atenção especial deve ser dada à qualidade das águas em questão e aos efeitos potenciais na saúde dos usuários, nas instalações da indústria – como corrosão, incrustações e deposição de materiais sólidos nas tubulações, tanques e outros equipamentos, além dos efeitos nocivos aos processos produtivos, como alterações da solubilidade de reagentes nas etapas de processamento e alterações das características físicas e químicas dos produtos finais.

Com a deterioração da qualidade das águas dos mananciais, a necessidade de tratamento cada vez mais sofisticados onera o produto final acabado, motivo pelo qual, o reuso e reciclo de água descartados como resíduos, pode retornar ao processo, minimizando, por conseguinte, os custos da produção do dióxido de titânio.

Diante desta situação, as vezes problemática para a empresa e ao meio ambiente, este artigo apresenta uma modificar o sistema de descarte de efluente desta fábrica de dióxido de titânio, para processo unitário que irá precipitar íons de ferro solúveis em insolúveis, para possibilitar o reuso de água no processo produtivo, para

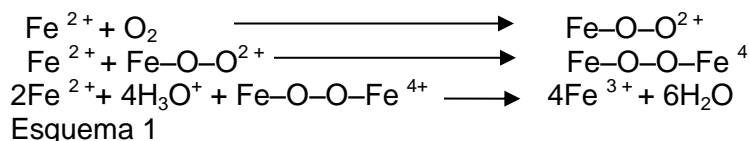
não descartar este efluente no mar.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Segundo Di Bernardo (2002), são muitos os processos de remoção de ferro, embora a oxidação em pH apropriado com aeração ou uso de oxidantes químicos, sejam os mais utilizados em tratamento de água. Os métodos usualmente empregados para controle ou remoção de ferro e da água de abastecimento são:

- Formação de precipitado e filtração - aeração, sedimentação e filtração (com ou sem adição de cloro e alcalinizante para ajuste de pH);
- oxidação com permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro ou ozônio, seguida da filtração (com ou sem adição de alcalinizante);
- Troca iônica;
- Estabilização com polifosfatos.

Segundo Rönholm et al(2001), a remoção de íons ferro presente em águas é geralmente realizada através da oxidação e posterior filtração. O mecanismo não catalítico de oxidação de íons ferro acontece através da formação de um complexo intermediário entre o oxigênio molecular dissolvido na água e os íons ferrosos, sendo efetivada a quebra da ligação O-O do complexo formado. A adição de dois íons Fe<sup>2+</sup> ao oxigênio dissolvido leva à formação de um peróxidocomplexo que se decompõe rapidamente. A adição sucessiva de íons Fe<sup>2+</sup> ao oxigênio é a etapa determinante da reação. O mecanismo é resumido no Esquema 1.



Segundo Cavalcanti (2009), a precipitação de metais depende de dois fatores: a concentração do metal e o pH da corrente líquida. Sabe-se que os metais encontram-se dissolvidos em água (1-100 mg/L) em valores de pH < 7 ou muito alcalino. Essa solubilidade é diminuída através da alteração do equilíbrio químico, que ocorre por

efeito da adição de um produto químico (coagulante), que ao reagir com o metal forma o precipitado (hidróxidos).

Segundo Heck (2017) a precipitação pode ser estudada sob o ponto de vista da termodinâmica analisando-se o importante caso da precipitação de hidróxidos, mas ela se aplica, também, a outros compostos. Uma análise termodinâmica da precipitação de hidróxidos, espelha exatamente o fenômeno da adição de um íon comum. Adicionando-se o íon OH<sup>-</sup> à solução alcalina tem-se, como resultado, a precipitação do composto. É importante ressaltar a ampla faixa de pH's sobre a qual os metais se precipitam como hidróxidos, como descrito na Figura 1. A ampla faixa de pH's sobre a qual os metais se precipitam como hidróxidos, permite pelo controle adequado do valor de pH, a separação dos diferentes cátions de uma solução.

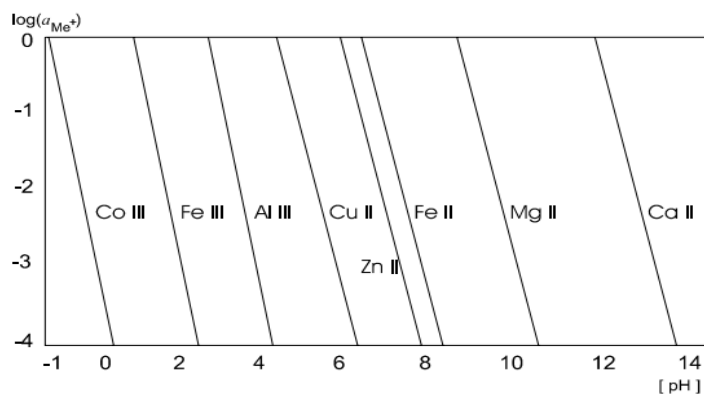
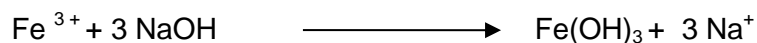


Figura 1: Diagrama esquemático da precipitação de hidróxidos de metais (baseado em dados termodinâmicos para a temperatura de 25°C). Fonte: Heck( 2017).

Com base na equação representada no Esquema 2 analisando-a isoladamente, a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH. Normalmente a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH, somente para valores de pH acima de 10.



Esquema 2.

### 3.METODOLOGIA

A primeira etapa para a realização deste estudo de caso foi a coleta de dados do processo de descarte de efluentes realizado por essa empresa. Em uma visita técnica realizada as suas instalações, o Supervisor de Meio Ambiente da empresa forneceu os resultados analíticos do efluente que são medidos mensalmente, considerando os metais e comparando com a legislação correspondente a Padrão de Lançamento do Efluente, através do CONAMA 430/11, esses valores estão apresentados na Figura 2.

Média	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	CONAMA 430
Zinco (T)	11,23	11,79	8,52	10,35	13,21	9,57							5,00
Cromo (T)	12,67	10,36	11,35	12,99	13,65	9,64							1,10
Ferro (T)	4,796	5,400	5,302	6,193	6,943	6,493							15,00
Titânio (T)	305,42	336,91	321,92	375,00	399,92	366,42							N.L
Vanádio (T)	23,78	25,62	21,49	20,95	27,43	24,06							N.L
Alumínio (T)	182,83	175,09	153,97	213,50	201,08	190,17							N.L
Manganês (T)	212,00	213,18	188,42	228,33	282,00	230,83							1,00
Cálcio (T)	39,06	35,75	28,56	26,33	30,42	30,04							N.L
Magnésio (T)	343,83	400,55	303,08	269,75	248,47	259,01							N.L
Níquel (T)	0,46	0,52	0,52	0,67	0,67	0,72							2,00
Arsênio (T)	0,0262	0,0357	0,0446	0,0387	0,0630	0,0820							0,5000
Mercurio (T)	0,0046	0,0037	0,0036	0,0020	0,0026	0,0235							0,0100
(mg/l)													

Figura 2. Resultados analíticos do efluente.

A segunda etapa deste estudo, foi identificar uma alternativa de modificação no processo de tratamento deste efluente, esquematizando este novo processo que proporcionasse o reuso da água e aproveitamento do precipitado formado como subproduto. O tratamento atual foi ilustrado na Figura 3, onde o efluente de processo é recebido em uma bacia de neutralização, com o intuito de manter o pH deste efluente com valor abaixo de 1, para que não ocorra a precipitação de os íons ferrosos no mar, logo após, este é enviado para um emissário submarino, que lançará o efluente a 600

metros da costa.

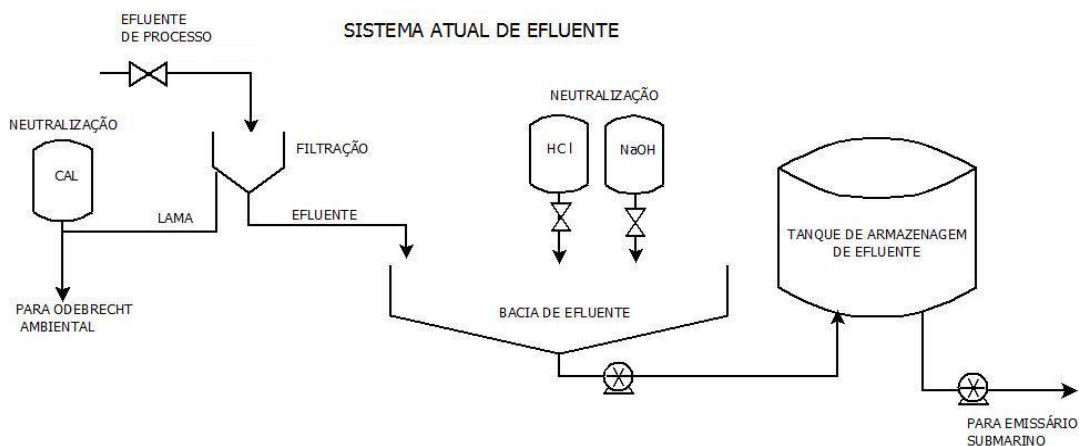


Figura 3. Sistema atual do efluente. (Fonte: Própria)

#### 4.RESULTADO E DISCUSSÃO

Todos os efluentes desta empresa, sendo: Processo, Sanitário, Canaletas e Pluviais, são enviados para os tanques de efluentes, misturados e filtrados. O resíduo da filtração é neutralizado e encaminhado para uma empresa de tratamento de resíduos industriais. O filtrado é levado à decantação, os resíduos gerados nessa etapa são novamente neutralizados, e posteriormente enviado a mesma empresa de tratamento de resíduos industriais.

O efluente tratado é recolhido pelas canaletas que desembocam em dois tanques, de onde é bombeado para o mar a aproximadamente 6.000 m de extensão da praia, através bombas de transferência e das linhas do Emissário, a uma vazão de 250 m<sup>3</sup>/h. Na ponta do emissário há difusores que pulveriza o efluente no mar, aumentando a zona de mistura.

A vazão de efluente é de 8000 m<sup>3</sup>/dia. O acompanhamento do efluente é feito diariamente através dos seguintes parâmetros: Vazão (m<sup>3</sup>/dia), Ferro (g/L), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(g/L),  $\text{TiO}_2$  Solúvel (g/L),  $\text{TiO}_2$  Total (g/L), pH. Os valores fornecidos pelo representante da empresa foram: 55 ton/dia de Fe (5,5 g/L), 415 ton/dia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (42%), 8 ton/dia de  $\text{TiO}_2$  total (0,8 g/L), sendo 2 ton/dia de  $\text{TiO}_2$  insolúvel (0,2 g/L) e 6 ton/dia de  $\text{TiO}_2$  solúvel (0,6 g/L); O pH é ácido, com média de 0,7.

Atualmente, o processo de descarte de efluentes encontra-se da seguinte forma, este é recolhido pelas canaletas que desembocam em dois tanques, de onde é bombeado para o mar a aproximadamente 6.000 m da praia, através das bombas de transferência e das linhas do Emissário. No caso de excesso de efluentes, o excedente é transferido e armazenado em outros dois tanques com capacidade maior dos que os primeiros, de onde pode retornar, posteriormente, por gravidade ou através de bombeamento. Esta bomba também é utilizada para recircular o efluente dentro dos tanques de armazenamento, a fim de impedir sedimentação dos sólidos presentes.

As correntes geradoras do efluente do processo estão presentes nas inúmeras etapas de filtração, lavagem e ressuspensão, principalmente as que ocorrem na divisão de pigmento, além disso o filtrado é encaminhado para espessadores e a parte líquida é tratada como efluente. Essas etapas visam eliminar as substâncias que interferem nas propriedades do pigmento de dióxido de titânio, desta maneira, esses são eliminados na forma de sais solúveis.

A maior concentração de sal presente no efluente é a de sulfato ferroso, pois durante todo o processo busca-se reduzir o sulfato férrico a ferroso, para facilitar a eliminação do principal contaminante do processo, que é o Ferro. Além dos sais solúveis, há também a presença do ácido sulfúrico que é matéria prima do processo, onde o excesso é encaminhado para efluente.

Com base neste estudo de caso, pode-se desenvolver cada etapa deste processo, utilizando vários equipamentos industriais apropriados para esse tipo de operação.

O processo proposto é descrito na Figura 3, onde o emissário submarino é fechado para que o efluente seja tratado através de aeração, sedimentação, filtração à vácuo, retorno de água clarificada para o processo produtivo, pois este não necessita de parâmetros analíticos rígidos, e posterior tratamento da torta produzida na filtração, a qual é o próprio precipitado de íons férricos produzidos na etapa de sedimentação.



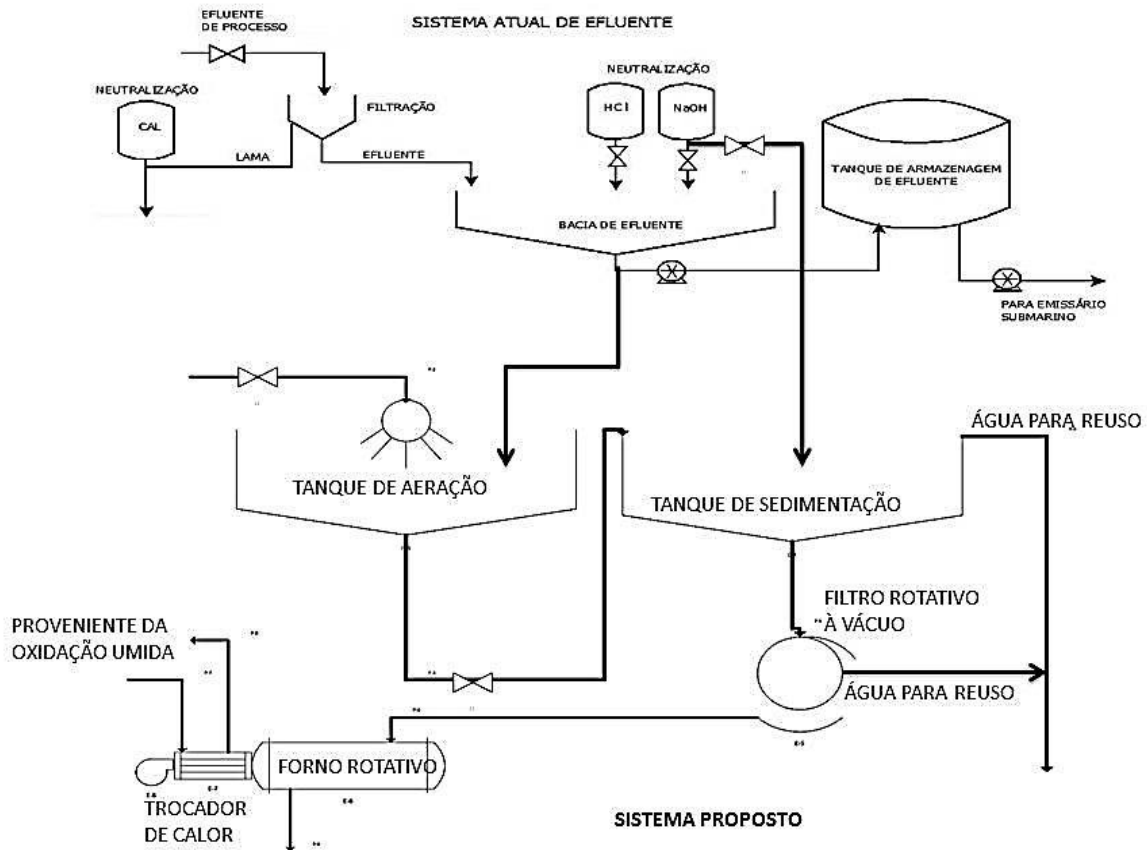


Figura 3. Sistema de tratamento de efluente por precipitação química. (Fonte: Própria)

A primeira etapa do processo consiste em um tanque de aeração do efluente, a fim de oxidar o sulfato ferroso solúvel em sulfato férrico, também solúvel, pois o pH deste ainda encontra-se muito baixo (em torno de 1). A Figura 4 descreve esta etapa, onde o ar, fornecido por compressores, borbulhará no efluente, através de aeradores que ficarão localizados na superfície do efluente em tratamento. O esquema 1 descreve a reação química desenvolvida no tanque de aeração.

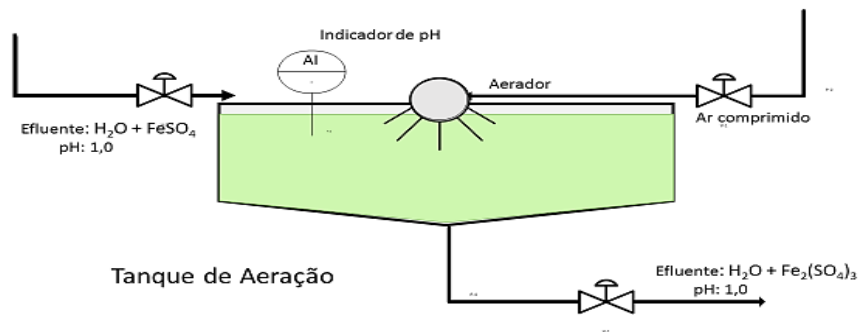


Figura 4. Tanque de aeração. (Fonte: Próprio)

A segunda etapa do processo, descrito na Figura 5, consiste em um tanque de sedimentação do efluente, onde será dosado hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ), que elevará o  $\text{pH}$  do efluente até a faixa entre 9 a 10. Nestas condições, o sulfato férrico, produzido no tanque de aeração, precipitará em hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ ), que sairá por baixo do tanque de sedimentação e será encaminhado para um filtro rotativo à vácuo, onde será separado a torta de hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ ) da água, que deverá retornar para o processo produtivo. Por overflow (fluxo por cima do tanque de sedimentação), a água clarificada no processo de sedimentação, será encaminhada também para o processo produtivo.

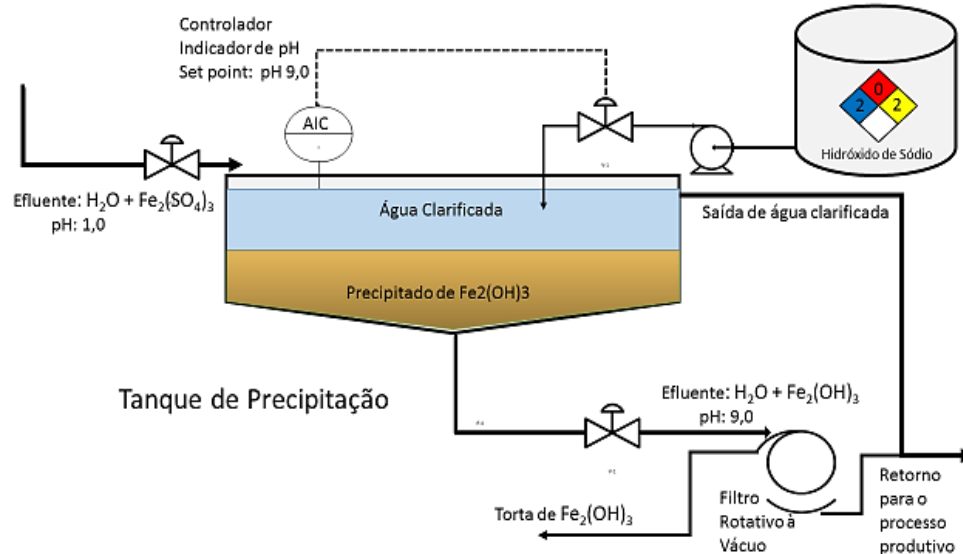


Figura 5. Tanque de sedimentação. (Fonte: Próprio)

Como solução para a torta de hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ ), pode-se conduzir esta corrente de matéria para um forno, que a  $200^\circ\text{C}$  calcinará este produto, convertendo-o a óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que poderá ser utilizado como matéria prima para diversos processos produtivos, como por exemplo, produção de pigmento vermelho, aditivo na produção de cimento Portland, dentre outros. A Figura 6 descreve esta etapa, que poderá aproveitar o calor residual do processo de calcinação na produção de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que aquecerá uma corrente de ar, que transferirá o calor utilizado para desidratar o hidróxido férrico ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ ).

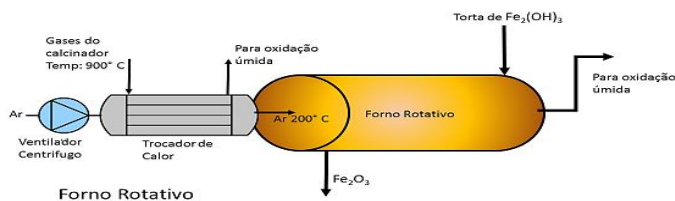


Figura 6. Forno rotativo. (Fonte: Próprio)

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com esse projeto o efluente desta fábrica, que antes era descartado no mar, será tratado de forma a poder ser reutilizado com água de processo, minimizando os impactos ambientais gerados pela atual operação de descarte por emissário submarino, além de reduzir os gastos em produção de água clarificada pela estação de tratamento de água da empresa.

Os equipamentos proposto neste estudo já existem na empresa. Devido a uma modificação no processo de otimização na área de produção do licor negro, muitos equipamentos industriais não operam mais, estando no atual momento fora do fluxo de processo da empresa. Os tanques de sedimentação e o filtro rotativo à vácuo que foram propostos neste estudo podem ser aproveitados dos equipamentos que estão parados, reduzindo os custos na implementação desta modificação do tratamento de efluentes.

Toda a teoria química envolvida na construção deste projeto se fez de fácil assimilação aos envolvidos, visto que a química inorgânica, mesmo que tenha um riquíssimo conteúdo de informações, tem fácil compreensão aos colaboradores desta fábrica. Também deve-se citar o envolvimento de todos quantos as preocupações ambientais, algo que vem, com o decorrer dos anos, crescendo, tanto aos acionistas, quanto aos colaboradores, sejam eles operacionais ou corpo gestor.

Com a ampliação dos processos produtivos, à fim de elevar a qualidade dos produto final e reduzir os custos de produção, faz-se necessário sempre rever cada etapa do processo, incluindo-se o projeto neste artigo proposto. Com isso alcançaremos a excelência nas operações, que deverá sempre incluir a preocupação com a sustentabilidade, da qual será a bússola que norteará todos os processos produtivos desta e das próximas gerações.

## REFERÊNCIAS

**BRASIL.** Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.”

**CAVALCANTI, J. E.** Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. Edição única. São Paulo: 2009. 435 p

**DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., CENTURIONE FILHO, P. L., ( 2002).** Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. RiMa Editora, São Carlos.

**HECK, Nestor Cezar.** ENG06631-Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A. Disponível em: < <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/Precipitacao.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

**MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F.** A escassez e o reúso de água em âmbito mundial. São Paulo: Manole, 2003.

**MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.** Água na indústria - Uso racional e reúso". Oficina de Textos. São Paulo, 2005.

**RONNHOLM, M.R., Wärna, J., Valrakari, D., Salmi, T., Laine, E.,** Kinetics and mass transfer effects in the oxidation of ferrous sulfate over doped active carbon, Catalysis Today, 66: 447-452 (2001).