



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL

MARY KENNEDYA MACÊDO SOUSA

**ABORDAGEM TEÓRICA DA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
RUTILO POR CLORETO E SUAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PIGMENTOS**

CAMPINA GRANDE – PB

2019

MARY KENNEDYA MACÊDO SOUSA

**ABORDAGEM TEÓRICA DA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
RUTILO POR CLORETO E SUAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PIGMENTOS**

*Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado como exigência para
obtenção do Título de Bacharel em
Química Industrial pela Universidade
Estadual da Paraíba – UEPB*

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

CAMPINA GRANDE – PB

2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S725a Sousa, Mary Kennedy Macêdo.
Abordagem teórica da obtenção de dióxido de titânio rutilo por cloreto e suas aplicações na indústria de pigmentos [manuscrito] / Mary Kennedy Macedo Sousa. - 2019.
31 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Tintas. 2. Pigmentos. 3. Dióxido de titânio. I. Título
21. ed. CDD 667.2

MARY KENNEDYA MACÊDO SOUSA

ABORDAGEM TEÓRICA DA OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
RUTILO POR CLORETO E SUAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PIGMENTOS

*Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado como exigência para
obtenção do Título de Bacharel em
Química Industrial pela Universidade
Estadual da Paraíba – UEPB*

Aprovado em: 26/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

Márcia Ramos Luiz

Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
(Orientadora – DESA / UEPB)

Hélvia W. Casullo de Araújo

Profa. Dra. Hélvia Waleska Casullo de Araújo
(Examinador – DQ / UEPB)

Lígia

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinador – DESA / UEPB)

Campina Grande – PB

2019

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho e toda minha jornada especialmente a Deus.

Aos meus pais, Maria José e Johnn Kenedy, por me proporcionarem a oportunidade de realizar essa conquista em minha vida. A minha irmã, Maria Letícia, por ter acompanhado de perto todo o percurso.

Ao meu noivo, Gustavo Brasil, por toda compreensão e amor a mim concedido.

“Confie no Senhor e faça o bem; assim você habitará na terra e desfrutará segurança. Deleite-se no Senhor, e ele atenderá aos desejos do seu coração.”

Salmos 37:3-4

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me concedido a oportunidade de passar pela experiência que obtive na universidade. Por ter me orientado e me conduzido durante todo esse processo, apesar de todas as dificuldades, Ele esteve presente.

Aos meus pais, Maria José e Kenedy, por insistir e investir em mim, além de sempre acreditar em meu potencial. A minha irmã, Maria Letícia, por servir de incentivo e que eu sirva para ela como um exemplo, de perseverança.

Ao meu noivo Gustavo Brasil, pela paciência, por todo amor e cumplicidade, em todo nosso caminho ao decorrer da graduação e da vida.

Aos meus familiares e amigos que me ajudaram direto e indiretamente, me incentivando a prosseguir.

A minha orientadora Márcia Ramos Luiz, por sua paciência, humildade, amizade e conhecimento compartilhado em toda a minha vida acadêmica.

A banca examinadora pelas contribuições para a finalização desse trabalho.

A minha tia Suzana por ser a primeira na família a seguir no caminho acadêmico na área da química, servindo assim como incentivo.

Aos meus avós por sempre me incentivarem a concluir essa etapa da minha vida.

Aos meus amigos do período da escola, que sempre me apoiaram em todos os aspectos da minha vida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

RESUMO

As tintas são aplicadas nas mais diversas superfícies, visando tanto à proteção da superfície a ser aplicada, quanto adornar ambientes. Dentre seus constituintes podem-se encontrar solventes, resinas, pigmentos e aditivos. Este trabalho aborda a principal forma de obtenção do pigmento de dióxido de titânio rutilo, sendo obtido através do processo cloreto. O objeto de estudo desse trabalho, trata-se de um pigmento inorgânico, considerado o pigmento branco de maior importância e mais utilizado na fabricação de tintas. O TiO_2 apresenta elevado índice de refração, alto poder opacificante, melhor durabilidade e estabilidade. Para este trabalho foi abordado o processo por cloreto, onde o investimento para instalação dessa planta industrial é elevada, embora demande de menor mão de obra. Com isso pode-se verificar que além da aplicação como pigmento, o dióxido de titânio pode ser utilizado em indústrias de plásticos, papel, borracha, creme dental, cosméticos, apresentando assim a importância desse tipo de pigmento para diversas áreas.

Palavras-chave: pigmentos; tintas; rutilo; cloreto.

ABSTRACT

This work addresses the main way of obtaining the pigment of rutile titanium dioxide. Aiming for a better approach, it has been explained from the history of the ink to the process of obtaining TiO₂. The paints are applied in the most diverse surfaces, aiming both to protect the surface to be applied, and to decorate environments. Among its constituents can be found solvents, resins, pigments and additives. The object of study of this work, is an inorganic pigment, considered the white pigment of greater importance and more used in the manufacture of paints. TiO₂ has high refractive index, high opacifying power, better durability and stability. Commercially the rutile titanium dioxide is obtained by the chloride process, where the investment for installation of this industrial plant is high, although it demands less labor. Currently, about 60% of the titanium dioxide produced in the world comes from the mills operating the chloride process. Besides the application as pigment, titanium dioxide can be used in industries of plastics, paper, rubber, among many others.

Keywords: Pigment; Inks; Titanium dioxide; Rutile; Chloride process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma de produção de tintas	15
Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2	19
Figura 3. Processo de obtenção de TiO_2 pelo processo cloreto	21

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 – OBJETIVOS	12
1.1.1 – Objetivo Geral	12
1.1.2 – Objetivos Específicos	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1. TINTAS	13
2.1.1. História da Tinta	13
2.1.2. Composição básica da tinta	14
2.2. PIGMENTOS	16
2.2.1. Pigmentos orgânicos	16
2.2.2. Pigmentos inorgânicos	17
2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO	19
2.3.1. Produção do pigmento dióxido de titânio rutilo pelo processo cloreto	20
2.3.2. Mercado para o Dióxido de Titânio Rutilo	22
2.3.3. Aplicações do TiO ₂ rutilo na indústria de pigmentos	23
3. METODOLOGIA	25
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

O pigmento tem como suas principais funções, atribuir cor e opacidade, a diferentes tipos de materiais, através da mistura do pigmento no meio a ser colorido. É um material sólido, podendo ser de origem orgânica ou inorgânica. Os orgânicos são facilmente encontrados na natureza e os pigmentos inorgânicos como o próprio nome diz, são constituídos por elementos de origem inorgânica.

Pigmentos são usados nas indústrias de tintas, plásticos, cerâmicas, cosméticos, entre outras. Existem pigmentos que proporcionam proteção e efeitos decorativos, como é o caso dos pigmentos metálicos e os de efeito perolizado; batons podem levar pigmentos metálicos. Os pigmentos de alumínio são ótimos para proteção contra ferrugem, especialmente se utilizados com zinco. Já para um efeito decorativo, os perolizados resultam em um acabamento luminoso exótico. Dentre os pigmentos inorgânicos, o dióxido de titânio é o pigmento branco de maior utilização (MENDA, 2011).

Segundo Anghinetti (2012), o dióxido de titânio puro é um sólido cristalino e incolor. A forma mais usada é o rutilo. Apresenta elevado índice de refração, maior estabilidade e alta densidade, ocasionando o seu elevado poder opacificante.

A indústria obtém o pigmento de TiO_2 rutilo, comercialmente, através do processo cloreto. Nesse processo, o tetracloreto de titânio passa por vaporização e oxidação utilizando altas temperaturas, visando a formação do pigmento de dióxido de titânio e cloro gasoso que é reciclado. Somente pigmentos na fase rutilo são produzidos pelo processo cloreto (SANTOS *et al.*, 2002).

O dióxido de titânio apresenta ampla faixa de aplicação, incluindo tintas imobiliárias, industriais, de impressão, plásticos, borrachas, papéis alimentícios, entre outros. Mas o motivo de ser amplamente utilizado em tintas arquitetônicas é a capacidade de melhorar a qualidade da tinta, garantindo maior poder de cobertura, alvura, durabilidade, brilho e opacidade (ANGHINETTI, 2012).

Segundo Manuel (2019), estima-se que o mercado mundial de dióxido de titânio aumente nos próximos anos, devido à expansão e as crescentes aplicações em todo o mundo. Os fabricantes estão empreendendo vários esforços para aumentar a eficácia do composto, devido às crescentes aplicações e de modo que as aplicações em vários setores possam ser atendidas, por isso se torna um produto que está obtendo grande reconhecimento em todo o mundo.

Observando a escassez de bibliografias relacionadas ao dióxido de titânio e sua produção, vê-se a necessidade de maior abordagem teórica sobre o mesmo. Assim, é explanada neste trabalho, a importância do dióxido de titânio para o mercado tendo em vista seu vasto campo de aplicações, pois através da obtenção do dióxido de titânio, muitos produtos são desenvolvidos e estão presentes no dia a dia.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Abordar a principal forma de obtenção do TiO_2 rutilo, visando a aplicação em pigmentos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma pesquisa bibliográfica sobre os fundamentos teóricos do TiO_2 rutilo.
- Verificar as possíveis aplicações do TiO_2 rutilo na indústria de pigmentos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. TINTAS

Segundo Fazenda (2009), tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies.

As tintas líquidas são fabricadas em grupos de matérias primas como solventes, resinas, pigmentos e aditivos (GUIA, 2017).

Segundo Anghinetti (2012), solventes tem a capacidade de dar a consistência desejada, a resina adere e dá liga ao pigmento, os pigmentos atribuem cor e cobertura, e já a variedade de aditivos, encontrados no mercado, é a maior responsável por aperfeiçoar características e tipos específicos de tintas.

Com relação ao custo-benefício, as tintas constituem o produto industrial mais efetivo no mundo. No mercado, é encontrada uma extensa variedade de tipos de tintas, devido às formulações diversas, disponibilidade e funções técnicas especiais, como: redução da absorção de água, resistência à abrasão e crescimento de fungos (ANGHINETTI, 2012).

2.1.1. História da Tinta

Em tempos atuais, arqueólogos têm descoberto desenhos e gravuras no interior de cavernas, que datam antes da Era Glacial. Alguns desses desenhos foram feitos apresentando uma única cor, com óxidos de ferro naturais ou ocre vermelho. A técnica empregada era simples, as cores eram preparadas manualmente e algumas vezes pressionadas em pedras para obtenção do pigmento responsável pela coloração dos desenhos rupestres (FAZENDA, 2009).

No período Paleolítico uma mistura de cal, carvão, gordura, sangue, seiva vegetal, entre outros materiais eram utilizados pelos homens nas pinturas rupestres em cavernas. Os primeiros pigmentos sintéticos surgiram no Egito (8000 a 5800 a.C.), derivados de alumínio, silício, cobre e cálcio, além de elementos de origem orgânica, razão pela qual possuíam grande gama de azuis, como o até hoje

utilizado Azul do Egito. Os ligantes eram à base de ovo, goma arábica e cera de abelha. Gregos e romanos utilizavam pigmentos como os egípcios, tendo desenvolvido grande variedade de pigmentos minerais, derivados de chumbo, zinco, ferro e orgânicos; derivados de ossos. Assim como no Egito, os bálsamos naturais eram utilizados como proteção para navios, revestindo os cascos (CUSTÓDIO, 2006).

A partir de meados do século XIX, a tinta passou por transformações radicais resultante da Revolução Industrial. O desenvolvimento de indústrias de tintas à óleo, introduziram novos pigmentos, tendo assim a possibilidade de obter tintas variadas com textura e plasticidade. Assim, a aplicação passou a ser feita em camadas cuja primeira era mais gordurosa e por cima uma tinta mais diluída (CUNHA, 2011).

Com relação ao custo-benefício, as tintas constituem certamente o produto industrial mais efetivo no nosso mundo. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75µm corresponde a apenas 0,8 % do valor total de um carro de porte médio e ainda assim o protege da corrosão, provê cor e aspecto 'glamuroso'. Uma tinta com espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor, embeleza a lata, tudo a custo não superior a 0,4% do custo total que era repassado ao consumidor final (ANGHINETTI, 2012).

2.1.2. Composição básica da tinta

Segundo Fazenda (2009), os componentes básicos da tinta são:

- **Resina:** parte não volátil da tinta, que tem como função aglomerar as partículas de pigmento.
- **Pigmento:** material sólido finamente dividido, insolúvel no meio, sendo classificado como pigmento colorido, não colorido e anticorrosivo.
- **Aditivo:** tem como função proporcionar as tintas características especiais trazendo melhorias em suas propriedades.
- **Solvente:** líquido volátil, geralmente possui baixo ponto de ebulição, usado em tintas e correlatos para dissolver a resina.

Segundo Gauto e Rosa (2013), as fábricas de tintas recebem a matéria prima, já nas condições ideais para realizar a mistura, de acordo com a formulação desejada.

De acordo com CETESB (2006), as etapas da fabricação de tinta podem ser resumidas conforme Figura 1:

Figura 1. Fluxograma de produção de tintas



Fonte: Adaptado de CETESB (2006).

- **Pré-mistura** – A matéria prima é adicionada a um tanque (aberto ou fechado) provido de agitação adequado na ordem indicada na fórmula. O conteúdo é agitado durante um período de tempo pré-determinado a fim de se conseguir uma relativa homogeneização.
- **Dispersão (Moagem)** – O material resultante da pré-mistura é submetido à dispersão em moinhos adequados. Normalmente são utilizados moinhos horizontais ou verticais, dotados de diferentes meios de moagem: areia, zirconita, etc. Durante esta operação ocorre a separação dos pigmentos e cargas e ao mesmo tempo há a formação de uma dispersão desses sólidos.
- **Completagem** – Em um tanque provido com agitação são misturados de acordo com a fórmula, o produto de dispersão e os restantes componentes da tinta. Nesta fase são feitos os ajustes finais para que a tinta apresente parâmetros e propriedades desejados; assim é feito o ajuste da cor e da viscosidade, a correção do teor de sólidos, etc.

- **Filtração**- Após a completagem e aprovação, a tinta é filtrada e imediatamente após é envasada.
- **Envase** – A tinta é envasada em embalagens pré-determinadas. O processo deve garantir a quantidade de tinta em cada embalagem.

2.2. PIGMENTOS

A palavra “pigmento” tem origem latina (*pigmentum*) e inicialmente, demonstrava uma cor em um material colorido. Mais tarde a palavra foi estendida para indicar um material colorido (MILANEZ, 2003). O pigmento é um material sólido, finamente dividido e insolúvel no meio. Utilizado para conferir cor, opacidade, características de resistência, entre outros efeitos (FAZENDA, 2009).

Segundo Anghinetti (2012), os pigmentos são classificados de acordo com a natureza, como orgânico ou inorgânico, ambos com finalidade tintorial, embora possuam características distintas. Os pigmentos orgânicos não apresentam características anticorrosivas, mas têm durabilidade e propriedades de permanência que não alteram a cor, mesmo sendo expostos a ambientes externos, apresenta alto brilho, baixa densidade, fraca resistência aos raios ultravioletas e maior resistência química a ação de raio.

Já pigmentos de origem inorgânica, apresentam pouco brilho, sendo eles os pigmentos verdadeiros ou ativos, como o dióxido de titânio (TiO_2) capaz de garantir poder de cobertura, durabilidade e brilho e os pigmentos inertes ou cargas, que podem ser naturais ou sintéticos apresentando baixo índice de refração onde interfere no brilho, na resistência a abrasão e opacidade (ANGHINETTI, 2012).

Altos teores de pigmentação na estrutura são mais foscos e mais permeáveis e ao refletir o feixe de luz incide em várias direções fazendo com que o brilho seja mais fraco. Já os baixos teores de pigmentação refletem todo o feixe apresentando mais brilho, isso porque a superfície é mais flexível, impermeável e mais porosa (OLIVEIRA, 2017).

2.2.1. Pigmentos orgânicos

Como o próprio nome indica são substâncias orgânicas corantes insolúveis no meio em que estão sendo utilizadas, e normalmente, não têm características ou funções anticorrosivas. Apresentam-se na forma de pequenos cristais das mais

variadas formas, porém normalmente, na forma de pequenas agulhas. Todos os pigmentos orgânicos apresentam na sua estrutura química grupamentos denominados cromóforos, que são os responsáveis pelo fenômeno cor. Apresentam ainda grupamentos auxocromos, que são aqueles que modificam e/ou intensificam as propriedades de cor como intensidade, a tonalidade e a limpeza (FAZENDA, 2009).

Um dos principais aspectos a ser observado é sua durabilidade ou propriedade de permanência sem alteração da cor, mesmo que exposto a um ambiente externo. Incluem aqui os de cores mais brilhantes (ANGHINETTI, 2012).

Geralmente, apresentam poder de tingimento muito maior que os pigmentos inorgânicos. As propriedades técnicas de aplicação dos pigmentos orgânicos estão diretamente relacionadas com as características da sua estrutura química e também de seu estado físico (DORNELLES, 2008).

O primeiro corante orgânico sintetizado com uma técnica mais apurada foi o *Mauve* (malva), obtido em 1856, por William H. Perkin. O cientista trabalhava em seu laboratório caseiro, estudando a oxidação da anilina, com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Certa ocasião, ao fazer a reação entre os compostos, obteve um resultado inesperado. Após jogar fora o precipitado resultante da reação, em seguida, lavar os resíduos do frasco com álcool, Perkin percebeu o surgimento de uma bonita coloração avermelhada.

Ele repetiu a reação, sob as mesmas condições e obteve novamente o corante, ao qual nomeou de Púrpura de Tiro e que, posteriormente, passou a ser denominado pelos franceses de Mauve (malva ou malveína). Perkin patenteou sua descoberta e, ajudado pelo pai e pelo irmão, montou uma indústria de malva. Com essa descoberta, houve uma grande corrida dos químicos para sintetizar outros corantes (MENDA, 2011).

2.2.2. Pigmentos inorgânicos

Consideram-se como pigmentos inorgânicos todos os pigmentos brancos, grande faixa de pigmentos pretos e coloridos (FERREIRA, 2016). Segundo Leite (2004), os pigmentos inorgânicos são subdivididos em: Brancos (o efeito ótico é causado pela não seleção de dispersão de luz. TiO_2 e pigmentos de sulfeto de zinco), coloridos (o efeito ótico é causado pela não seleção de dispersão de luz. TiO_2

e pigmentos de sulfeto de zinco) e pretos(o efeito ótico é causado por não haver absorção de luz seletiva. Negro de fumo, óxido de ferro preto).

Utilizados com objetivo tintorial, como carga e proteção anticorrosiva, são caracterizados por serem de maior densidade se comparados aos orgânicos, menos brilho e maior resistência química (LEITE, 2004).

Os pigmentos inorgânicos apresentam acima de tudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente (ALBUQUERQUE, 2014).

Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, historicamente utilizados, mas não completamente satisfatórios, está a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos. Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados mediante procedimentos químicos de síntese. O método mais utilizado industrialmente consiste na calcinação dos precursores que contêm elementos de transição – reação no estado sólido. Atualmente, métodos de síntese mais refinados vêm sendo testados. Estes métodos alternativos, mesmo que geralmente mais caros, levam à obtenção de pigmentos com excelentes características físicas (dimensão e forma das partículas dos pós bem controladas) e ópticas (maior capacidade pigmentante) (ELIZIÁRIO, 2007).

Os pigmentos naturais são ocasionalmente denominados pigmentos minerais, já que muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou usados diretamente (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Os pigmentos naturais são empregados desde a pré-história e são essencialmente de origem mineral. Muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou aplicados diretamente nos painéis. Os pigmentos identificados nas pinturas rupestres pré-históricas são, em sua maioria, classificados como naturais e inorgânicos, sendo muito raro o reconhecimento dos orgânicos (GOMES; ROSINA; OOSTERBEEK, 2014).

As pinturas rupestres, utilizadas como meio de comunicação, eram produzidas a partir de pigmentos naturais, isto é, as cores eram obtidas a partir de materiais encontrados na natureza: no solo, no carvão e em minerais. A pintura de cavernas dos povos no período Pleistoceno, há cerca de três milhões de anos atrás, no sul da França, Norte da Espanha e no Norte da África foram obtidos através do carvão, ocre, manganês marrom e argilas (FERREIRA, 2016).

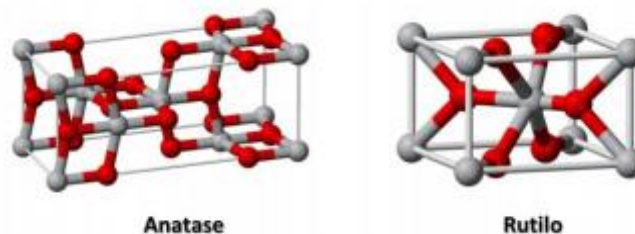
Entre as principais características dos pigmentos sintéticos destacam-se: alto grau de pureza e uniformidade, obtenção de cores não encontradas em pigmentos naturais, apresenta maior estabilidade térmica e química em relação aos naturais, são mais caros, devido aos custos inerentes à preparação por rota química (seleção de matéria-prima, moagem, calcinação e controle de qualidade) (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Dentre os pigmentos inorgânicos coloridos, os óxidos de ferro são os mais utilizados, pois possuem tons que variam desde amarelo e vermelho até preto. Os óxidos apresentam ótima resistência à luz e são utilizados normalmente em plásticos, tintas, fibras e construção civil. Há também pigmentos amarelo de cromo e de laranja de molibdênio, com maior aplicação em tintas e plásticos. O amarelo é utilizado também em tintas de demarcação viária em rodovias e ruas das cidades. Dentre os pigmentos inorgânicos, o que se destaca é o dióxido de titânio, que é o pigmento branco mais usado (MENDA, 2011).

2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é o pigmento branco mais importante e utilizado na fabricação das tintas. Ele é um sólido cristalino, incolor, estável e polimorfo. Podendo ser encontrado comercialmente em suas duas formas cristalinas, anatase e rutilo, como apresentadas na Figura 2 (MATOS, 2017).

Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2 .



FONTE: Matos (2017).

A forma cristalina rutilo do TiO_2 apresenta uma estrutura mais compacta que a forma anatase, explicando assim as diferenças entre as duas estruturas quando comparadas. O TiO_2 rutilo apresenta um maior índice de refração, maior densidade e

tamanhos de partículas relativamente maiores. Estas propriedades lhe conferem um maior poder opacificante, melhor estabilidade e durabilidade (FAZENDA, 2009).

O mineral rutilo possui cor amarelo claro, contém cerca de 95% de dióxido de titânio com menores quantidades de ferro e outras impurezas. Somente areias em que rutilo é composta de zircão e/ou de ilmenite e outros minerais pesados, podem ser utilizados como matérias-primas. As areias com rutilo são encontradas principalmente na Austrália, Serra Leoa e África do Sul (WHO, 2010).

Devido ao seu elevado teor de titânio e níveis baixos de impurezas, o rutilo natural tem sido utilizado como matéria-prima preferencial para a produção de dióxido de titânio (BORDBAR; YOUSEFI; ABEDINI, 2017).

Devido à sua elevada capacidade opacificante, o TiO_2 , é empregado na formulação de todas as tintas, em menores ou maiores quantidades, dependendo de sua classificação (MATOS, 2017).

2.3.1. Produção do pigmento dióxido de titânio rutilo pelo processo cloreto

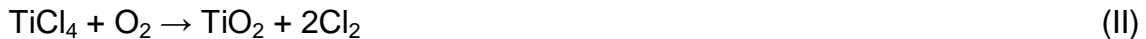
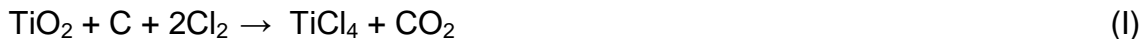
O processo cloreto foi desenvolvido em laboratório no início dos anos de 1920, mas apenas aplicado em escala industrial no final dos anos 1950 (FAZENDA, 2009).

No processo cloreto utiliza-se o rutilo mineral, ou o minério beneficiado. O beneficiamento possui essencialmente duas destinações: produção direta de titânio metálico e produção do pigmento de dióxido de titânio, através de processos químicos e físicos (SANTOS, 2004).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2010), as fábricas da rota cloreto são baseadas em um processo de destilação com a formação do óxido em fase gasosa, com alta precisão, originando um cristal homogêneo e de elevada pureza. O investimento inicial nesta planta industrial é elevado, porém a fábrica requer menor quantidade de mão de obra. O volume de efluentes gerados é baixo, quase o mesmo volume ao do material produzido, porém requer sistemas mais onerosos para seu tratamento antes da disposição final.

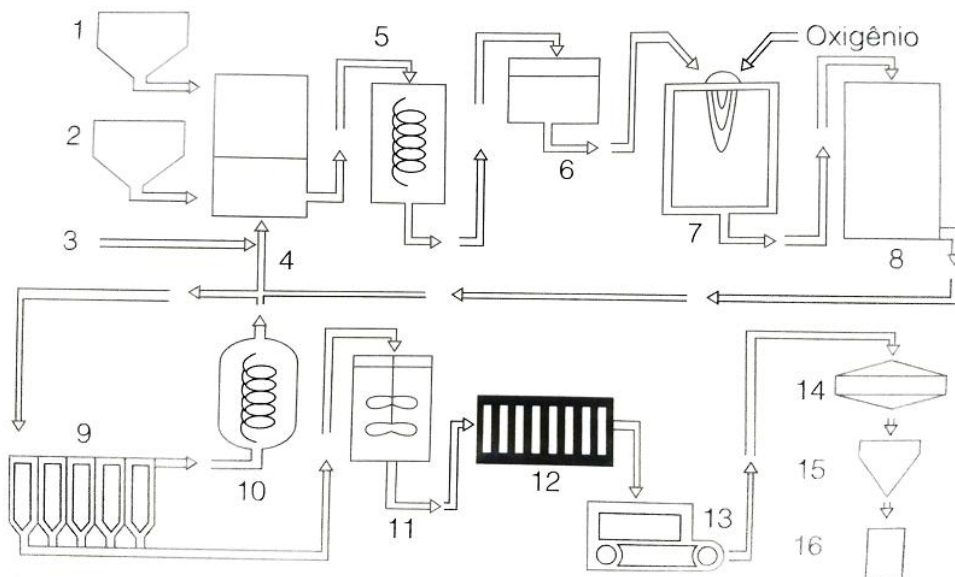
A extrema corrosividade em altas temperaturas com cloro empregada no processo contribui para a dificuldade. A etapa de oxidação do processo é também extremamente difícil de controlar devido à configuração do queimador e produtos de recuperação (SANTOS *et al.*, 2002).

As reações envolvidas nesse processo são cloração, representada pela reação (I) e oxidação, representada pela reação (II):



Na reação (I), o TiO_2 está impuro, enquanto que na reação (II) já se encontra puro.

Figura 3. Processo de obtenção de TiO_2 pelo processo cloreto



FONTE: Fazenda (2009).

No início do processo é inserido o minério de titânio (1), junto ao coque (2) e gás cloro (3). O Cl_2 é utilizado para que ocorra a cloração (4), tendo como resultado da cloração, a formação de tetra cloreto de titânio (TiCl_4), além de outras substâncias. Em seguida, passa pelo purificador (5), onde é incluso magnésio (Mg) redutor que produz um esponja de titânio e cloreto de magnésio (MgCl_2) como produtos e esse material é armazenado (6). Para retirada das demais impurezas, são realizados contínuos processos de destilação fracionada (7) (BORDBAR; YOUSEFI; ABEDINI, 2017).

Como a reação é muito exotérmica e com intuito de manter a temperatura constante, é necessário esfriar a massa dos reagentes, com o auxílio do oxigênio, onde ocorre a oxidação (8), conforme reação (II). (SANTOS, 2004).

Esse material sólido passa por um conjunto de filtros (9) e na etapa (10), o cloro gasoso é purificado e retorna para o processo. Já o produto sólido, segue para o tanque de tratamento (11), onde é lavado e preparado para passagem no filtro (12).

O TiO_2 passa pelo moinho (13) e em seguida pelo micronizador (14), para o controle da distribuição granulométrica do pigmento (0,2 a 0,4 μm) (MELO, 2011). O TiO_2 segue para o alimentador (15), que tem a função de direcionar o material para então ser inserido em sua embalagem final (16).

Em operações de acabamento, a superfície é tratada ou revestida para melhorar o seu comportamento funcional em diferentes meios. Os tratamentos de superfície típicos incluem alumina, compostos orgânicos (WHO, 2010).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2010), o consumo de cloro tem relação direta com a quantidade de óxido de ferro e alumina contidos no rutilo sintético. Como o cloreto de ferro é prejudicial ao meio ambiente, é adicionado carbonato de cálcio para tratamento do efluente, resultando na formação de óxido de ferro e cloreto de cálcio que são dispostos no ambiente.

Após a remoção dos sais de vanádio e posterior destilação fracionada, o tetracloreto de titânio puro é submetido a uma reação à alta temperatura com oxigênio que resulta na obtenção do dióxido de titânio. Os pigmentos gerados pelo processo cloreto são mais duros, porém de menor granulometria, fato que proporciona melhor empacotamento nos filmes ou películas, facilitando o processo de opacificação.

Cerca de uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de pigmento. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo. A ilmenita não pode ser usada, neste processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria na formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro. As especificações da matéria-prima para esse processo exigem o controle de elementos químicos (Mg, Mn, Ca e P) que favorecem a formação de cloretos com temperatura de ebulição superior à do reator. Quanto mais elevados são os teores dessas impurezas, mais frequentes as paradas do reator. Observa-se uma tendência mundial de utilização do processo por cloretação (LUZ; LINS, 2008).

2.3.2. Mercado para o Dióxido de Titânio Rutilo

No Brasil, embora a demanda nacional exija a importação de, em média, 100mil/ano de dióxido de titânio rutilo, isso é insuficiente para justificar a implantação de novas linhas produtivas ou ampliações. O mercado brasileiro tem

porte para comportar uma fábrica de 200mil a 250mil/ano de TiO₂ para abastecer o país e a região, porém, as incertezas políticas e econômicas, somadas às flutuações da taxa cambial e à instabilidade das normas locais prejudicam os investimentos (FAIRBANKS, 2018).

Segundo Manuel (2019), estima-se que o mercado mundial de dióxido de titânio aumente nos próximos anos, devido à expansão e as crescentes aplicações em todo o mundo. Os fabricantes estão empreendendo vários esforços para aumentar a eficácia do composto, devido às crescentes aplicações e de modo que as aplicações em vários setores possam ser atendidas, por isso se torna um produto que está obtendo grande reconhecimento em todo o mundo.

Geograficamente, observou-se que a América do Norte está dominando o mercado e é, ao mesmo tempo, responsável pela maior fatia do mercado, e estima-se que a região continuará apresentando um crescimento robusto no período que se aproxima, devido ao rápido crescimento do mercado em muitos setores, produção robusta, base de produção mais ampla e aplicações crescentes (MANUEL, 2019).

2.3.3. Aplicações do TiO₂ rutilo na indústria de pigmentos

O pó de titânia na forma de rutilo e com tamanho médio de partícula primária de 0,2 μ m é muito desejável na indústria de tintas, devido à sua alta habilidade no espalhamento da luz com pouca ou nenhuma absorção. O dióxido de titânio tem um tamanho de partícula ultra-fino de 10 a 100nm, é usado comercialmente em cosméticos, plásticos, catalisadores e aplicações foto voltaicas (SANTOS, 2004).

O principal campo de aplicação do dióxido de titânio é o dos pigmentos, cerca de 50% é na fabricação de tintas vernizes, devido ao seu alto índice de refração, opacidade, poder de cobrir imperfeições em superfícies onde são aplicadas, inércia química e toxicidade nula. O segundo maior campo é na indústria de papel, na fabricação de papel para uso fotográfico e de todo tipo de papel para impressão, exceto de jornal. Outras grandes aplicações são na indústria de plástico e outras, como borrachas para fabricar pneus, esmaltes para porcelanas, encerados, revestimentos de paredes e fibras de vidros (MAIA, 2001).

O TiO₂ é dentre os semicondutores, o mais promissor para a foto catálise por seu elevado desempenho na mineralização de diversos tipos de poluentes e por

possuir maior estabilidade térmica e química, aliados ao baixo custo (OLIVEIRA, 2018).

O dióxido de titânio é usado em muitos protetores solares, é um semicondutor, desta forma, os elétrons destas moléculas inorgânicas, quando sob a ação da luz ultravioleta, são excitados e capazes de absorver esta radiação e converter em calor. Apresentam-se como pós-inertes e opacos, insolúveis em água e materiais graxos, por apresentarem alto índice de refração de partícula, conseqüentemente, alta capacidade de refletir a luz. Dessa forma, têm a capacidade de formar uma barreira sobre a pele, refletindo, dispersando e absorvendo a luz UVA e principalmente a UVB (SOUZA, AGLIO, 2016).

Em sucos artificiais, o dióxido de titânio é utilizado como substância turvadora, ou seja, um agente provedor de turbidez (redução da transparência) (DIAS, 2019).

No Brasil, o dióxido de titânio é permitido na maioria das categorias de alimentos e bebidas sem restrição de uso – *quantum satis*. Nos EUA, o dióxido de titânio é reconhecido como um corante seguro desde que não exceda mais de 1% do peso final do produto, de acordo com o órgão responsável por regular o uso de aditivos (FDA – *Food and Drug Administration*). O dióxido de titânio também é um corante alimentício aprovado no México, Venezuela, Canadá, China, Japão, Austrália e Nova Zelândia. Além disso, até o ano de 2016, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) havia concluído que o TiO_2 não constitui um risco para a saúde dos consumidores (GERAGHTY, 2017).

Em pastas de dente, o dióxido de titânio é usado como pigmento; em alguns casos, para dar a cor branca ao produto e também age como agente opacificante, fornecendo ao aspecto não translúcido ao produto (SCHWAB, 2011).

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado através de revisão de literatura, que consiste no processo de busca, análise e descrição fundamentada em livros, trabalhos de conclusões de curso, monografias, dissertações e teses, nacionais e internacionais, sobre o tema estudado.

A partir do levantamento bibliográfico foi verificada, a importância de se estudar os pontos relevantes do assunto. Além disso, os avanços tecnológicos e o aumento das atividades de pesquisa e desenvolvimento também estão dando um grande impulso ao crescimento geral do mercado de dióxido de titânio.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de expor o método de obtenção do pigmento de dióxido de titânio rutilo, este trabalho abordou um estudo a partir de pesquisas bibliográficas, relacionados a fundamentos teóricos do TiO_2 e suas aplicações na indústria.

Produzir o presente trabalho de pesquisa foi de suma importância para ampliar os conhecimentos sobre o tema, pois através da obtenção do dióxido de titânio por cloreto muitos produtos são desenvolvidos e estão presentes no dia a dia, mesmo que de forma indireta. Devido às propriedades singulares do dióxido de titânio, é possível justificar a vasta aplicação em produtos dos mais variados setores.

Para finalizar, a partir dos conteúdos desenvolvidos para este trabalho, é vista e sugerida à possibilidade de novas linhas de pesquisa, bem como sugerir um sistema de fabricação simplificado. É possível, por exemplo, confrontar os resultados do presente estudo com pesquisas relacionadas a outros métodos de obtenção que sejam mais atuais e precisos.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Gabriel Beck. Obtenção de pigmento cerâmico com base da estrutura cristalina da wollastonita com adição de íons cromóforos, cromo e níquel. Dissertação (Pós Graduação em ciência e engenharia de materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.
- ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2012.
- BORDBAR, Hossein; YOUSEFI, Ali Akbar and ABEDINI, Hossein. Production of titanium tetrachloride (TiCl₄) from titanium ores: A review. *Polyolefins Journal*, Tehran, 12, March, 2017. Vol. 4, No. 2.
- CASQUEIRA R.G.; SANTOS S. F. 2008. Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações. Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM/MCT, 12, Rio de Janeiro.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. GUIA TÉCNICO AMBIENTAL TINTAS E VERNIZES – SÉRIE P+L. Federação das indústrias do Estado de São Paulo – FIESP. Secretária do Meio ambiente, São Paulo, 2006.
- CUNHA, A. O. *O Estudo da Tinta/Textura como Revestimento Externo em Substrato de Argamassa*. Monografia (Especialização em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.
- CUSTÓDIO, Juliana Vieira. Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo Instituto de Química. Departamento de Química fundamental, 2006.
- DIAS, Diogo Lopes. "Química do suco artificial"; *Brasil Escola*, 2019. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/quimica-suco-artificial.htm> Acesso em 21 de junho de 2019.
- DORNELLES, Kelen Almeida. Absortância Solar De Superfícies Opacas: Métodos de Determinação e Base de Dados para Tintas Látex Acrílica E PVA. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- ELIZIÁRIO, Sayonara Andrade. Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo Trivalente. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

FAIRBANKS, Marcelo. Importações crescem e revelam a retomada do consumo local – Tintas, 2018.

FAZENDA, M.R. Tintas - ciência e tecnologia. Blucher. 4ª edição ver. e ampl., São Paulo, 2009.

FERREIRA, Fabíola de Almeida. Propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela cor de pigmentos inorgânicos. Monografia (Curso de Química, Grau Acadêmico Bacharelado) - Universidade Federal de São João del-Rei, Minas Gerais, 2016.

GAUTO, M.; ROSA, G. Química industrial. Bookman, Porto Alegre, 2013.

GERAGHTY, Mike. A Indústria de Alimentos Busca Opções para Substituir o Dióxido de Titânio Visando atender às Necessidades dos Consumidores, 2017. Disponível em: <https://sensientfoodcolors.com/pt-br/mercados-globais/industria-de-alimentos-busca-opcoes-para-substituir-o-dioxido-de-titanio-visando-atendar-necessidades-dos-consumidores/> Acesso em: 22 de junho de 2019.

GOMES, Hugo; ROSINA Pierluigi e OOSTERBEEK Luiz. Natureza e processamento de pigmentos de pinturas rupestres. Doutorando em Quaternário, Materiais e Culturas, Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal, 2014.

GUIA, Ilton Silva. Análise da influência do tratamento de superfície sobre a resistência a corrosão de um esquema de pintura utilizado na indústria de mineração. Dissertação (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2017.

LEITE, Adriana de Oliveira Sousa. *Desenvolvimento e Estudos de Tintas Epóxis Anticorrosivas Ecologicamente Corretas*. Tese (Doutorado em Química inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza Ceará, 2004.

LUZ, Adão Benvindo da.; LINS, Fernando A. Freitas. Rocha & minerais industriais usos e especificações. 2.Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MAIA, A., 2001, Titânio in Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional da Produção Mineral, 23p.

MANUEL, Ryan. Titanium Dioxide Industry 2018 Market Research Report. Disponível em: https://www.millioninsights.com/industry-reports/titanium-dioxidemarket?utm_source=Pressrelease&utm_medium=referral&utm_campaign=lcr-owdnewswire_Paritosh_May17&utm_content=Content , acesso em 20 de junho de 2019.

MATOS, Mariana. *Uma visão química das Tintas Imobiliárias e sua questão ambiental. Monografia* (Curso de Química Bacharelado) - Universidade Federal de São João del-Rei, Minas Gerais, 2017.

MELO, João Victor Staub de. Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MENDA, Mari. Corantes e pigmentos. 2011 Disponível em: http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos, acesso em 28 de Maio de 2019.

MILANEZ, Kênia Warmling. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA NA PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM Banco Mundial Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento - BIRD Produto 16 Titânio Relatório Técnico 36 Perfil do Titânio, 2010.

OLIVEIRA, Bruna Paula. Abordagem teórica da aplicação de resina epóxi na resistência anticorrosiva na superfície metálica de aço carbono. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

OLIVEIRA, Gabriel Lima de. Síntese de TiO_2 com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como foto-catalisador no tratamento de efluentes. Tese (Mestrado) – Instituto de pesquisa Energética e nuclear, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, IPEN, São Paulo, 2018.

SANTOS, J.G. dos; MELO, E.E. de O., J. W. D. Cunha e OGASAWARA, T. Aspectos e características da transição Anatásio-Rutilo. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Natal. 2002.

SANTOS, Jorge Gomes dos. Obtenção de dióxido de titânio rutilo em temperaturas inferiores às usadas industrialmente a partir de diferentes precursores. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

Schwab, Nicolas Vilczaki. Sch19d Determinação de dióxido de titânio em cremes dentais por fluorescência de raios X e calibração multivariada / Nicolas Vilczaki Schwab. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

SOUZA, Priscila Aglio de. Determinação do Fator de Proteção Solar In Vitro e Avaliação da Estabilidade Preliminar de Emulsão de Água em Silicone Contendo Extratos de *Ginkgo Biloba L. (Ginkgoaceae)* e Própolis Verde UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2016.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION - INTERNATIONAL CANCER RESEARCH AGENCY. IARC monographs on the evaluation of Carcinogenic Risks to Humans VOLUME 93 - Carbon black, titanium dioxide, and talc p 193 - 276. LYON, FRANCE 2010.

