



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 410

**SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS A PARTIR DE
ZEÓLITA A DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM DA
AMAZÔNIA**

Dissertação apresentada por:

RAQUEL ARANHA DE MENEZES

Orientador: Prof. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Sibeles Berenice Castellã Pergher (UFRN)

**BELÉM
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

M543s Menezes, Raquel Aranha de

Síntese de pigmentos zeolíticos a partir de zeólita a derivada de rejeito de caulim da Amazônia / Raquel Aranha de Menezes; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientadora: Sibebe Berenice Castellã Pergher – 2013

xi, 56 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013.

1. Caulim. 2. Zeólita NaA. 3. Pigmentos zeolíticos. I. Angélica, Rômulo Simões, *orient.* II. Pergher, Sibebe Berenice Castellã, *coorient.* III. Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22^a ed.: 553.61



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências**

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS A PARTIR DE
ZEÓLITA A DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM DA
AMAZÔNIA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

RAQUEL ARANHA DE MENEZES

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data da Aprovação: 13 / 03 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Orientador – UFPA)


Prof. FÁBIO GARCIA PENHA
(Membro – IFRN)


Prof.^a VANDA PORPINO LEMOS
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho a meu amado esposo
Caio, por sempre me apoiar e por todo seu
amor.

AGRADECIMENTOS

Ao autor da minha fé, o único digno de receber todo louvor. Deus, que por sua misericórdia me concedeu a graça de chegar até aqui. Obrigado, Senhor!

Ao meu amado, Caio, por compartilhar esta trajetória de forma tão presente, me apoiando, prontamente me ajudando e demonstrando o seu amor e paciência a cada dia.

Aos meus pais, Iran Aranha e Fabiana Farias, por terem me dado a vida e me ensinado desde criança o caminho em que eu devia andar. Aos meus irmãos Iran Jr. e Rebeca pela alegria de ter hoje na memória histórias maravilhosas de uma infância inesquecível.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica pelo ensinamento, pela confiança, por ser um grande incentivador profissional e por me orientar nesse trabalho.

A Prof. Msc Simone Aranha que esteve plenamente presente no decorrer deste trabalho, pela sua disponibilidade e confiança, por ter contribuído com tanta dedicação para a conclusão deste.

Ao Prof. Dr. Roberto Neves pela sua contribuição na minha formação profissional. A Prof. Dr. Sibeles Pergher pela enorme contribuição com o desenvolvimento desse trabalho e a toda equipe LABPMOL/UFRN. Ao Dr. Reinner Neumann e Msc. Fabiano Faulstich do CETEM pela contribuição com as análises de Raman.

Aos amigos inesquecíveis, Francisco Benedito, José Maria, Josiane Nunes, Mariane Holanda, Lívia Vásquez, Mabel Bentes, Kelly Oliveira, Manoella Cavalcante, Rômulo Arthur, Pedro Lenos, Marcus Vinícius, André do Carmo, Gilmar Neves e a todo grupo do Laboratório de Caracterização Mineral-IG/UFGA.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Enfim, a todos que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para conclusão desse trabalho.

“Não a nós Senhor, não a nós Senhor
Mas ao teu nome dai Glória
Por amor da tua misericórdia
E da tua Fidelidade”
Salmos 115.1

RESUMO

Pigmentos tipo ultramar foram sintetizados com sucesso a partir de zeólita NaA derivada de caulim e rejeito de caulim. Tal rejeito tem sido uma excelente fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas, por ser uma matéria-prima “natural” com alta concentração de caulinita e baixos teores de impurezas, além do menor custo em comparação às aquelas matérias-primas industrializadas. A zeólita NaA derivada de tal rejeito apresenta características estruturais favoráveis à síntese de pigmentos ultramar, sua estrutura encapsula as espécies de enxofre formadas, que agem como cromóforos, e impedem que essas espécies se oxidem e seja liberado elevados teores de gases tóxicos durante a reação. Zeólita NaA foi misturada com enxofre e carbonato de sódio em diferentes proporções com o objetivo de verificar a influência dessa variação na cor e na tonalidade dos pigmentos. Após calcinação a 500 °C por 5 horas os produtos foram caracterizados por DRX, FRX e Raman, além da classificação visual por cor e tonalidade por meio de fotografias. O resultado foi produtos com coloração que variaram do azul ao verde com diferentes tonalidades, ambas influenciadas pela quantidade de aditivos, pela taxa de resfriamento após calcinação e pela granulometria. Assim, pode-se dizer que quantidades diferentes dos mesmos aditivos na mesma matriz zeolítica proporcionam aumento de intensidade da cor, que a taxa de resfriamento após calcinação e granulometria da matriz zeolítica provoca mudança da cor. A partir de DRX foi observado que a estrutura da zeólita NaA não é transformada para o tipo sodalita, como normalmente observado na literatura. Por espectroscopia Raman foram identificadas as espécies de enxofre responsáveis pela coloração no pigmento zeolítico, sendo: S_6^{2-} o responsável pela cor amarela e o S_3^- pela cor azul, e que a mistura dos dois resultou na cor verde, que predominou nesse trabalho. Por fim, o aproveitamento de rejeito de caulim na produção de pigmentos zeolíticos parece ser uma boa proposta de produção sustentável.

Palavras-chave: Caulim. Zeólita NaA. Pigmentos Zeolíticos.

ABSTRACT

Ultramarine pigments were successfully synthesized from zeolite A obtained from kaolin waste. This waste has been used as an excellent source of silicon and aluminum for zeolite synthesis because of its high kaolinite concentrations and low contents of other accessory minerals. The cost is naturally less than the industrialized product. The zeolite NaA derived from kaolin waste presents characteristics favorable for synthesis ultramarine pigments, sulfur species can be inserted inside the zeolite voids, which act as chromophores, and should provide some protection against oxidation and avoids high levels of toxic gases during reaction. Zeolite A was mixed with Sulfur and Sodium Carbonate in different proportions in order to check the influence of this variation in color and shade of pigments. Further calcined for 5 hs@500° C. They were characterized by XRD, XRF and, Raman in addition to visual classification by color and shade. These products show colors from blue to green at different shades, both influenced by the amount of additives, cooling rate after calcination and by particle size. Thus, a different quantity of the same additives in the same zeolitic matrix provides an increase in the color intensity, cooling rate after calcination and particle size induces the color change. X-ray diffraction patterns showed that the structure of zeolite NaA is not change in sodalite type as normally found in the literature. Raman spectroscopy identified sulfur species responsible for color in zeolitic pigments. S_6^{2-} is yellow and S_3^- is blue and the mixture both is green, majority color in this work. Utilization the kaolin waste in the production of zeolitic pigments is a good proposal for sustainable production.

Keywords: Kaolin. Zeolite NaA. Zeolitic Pigments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1- Tipos de unidade de construção secundária (<i>secondary building units</i>) que podem ocorrer na formação de estruturas zeolíticas (IZA-SC).	7
Figura 2.2- Diferentes estruturas zeolíticas obtidas a partir da cavidade sodalita	8
Figura 2.3- Coordenadas de classificação de cores do Sistema de Munsell	13
Figura 2.4- Figura 2.4: Classificação pelo Sistema de Munsell para a cor em destaque	14
Figura 3.1- Fluxograma de síntese de pigmentos tipo ultramar	16
Figura 4.1- Diffraction patterns of kaolin waste and zeolitic product	21
Figure 4.2- Color and shade of the zeolitics pigments synthetized. The products with 10% of additives exhibited the same color of the reactional mixture.....	22
Figure 4.3- Diffraction patterns of zeolitic product and OVE series pigments	23
Figura 4.4- Difratomogramas do Caulim e do Rejeito de caulim	34
Figura 4.5- Distribuição do tamanho de partícula do Caulim e do Rejeito de caulim.....	34
Figura 4.6- Difratomogramas dos produtos zeolíticos ZA-C e ZA-RC; (+) sodalita...	35
Figura 4.7: Fotomicrografias dos grãos sintéticos de pigmentos zeolíticos.....	37
Figura 4.8- espectros Raman de grãos azuis dos pigmentos P1-C e P1-RC.....	38
Figura 4.9- espectros Raman de grãos brancos dos pigmentos P1-C e P1-RC.....	39
Figura 4.10- espectros Raman dos grãos amarelos dos pigmentos P1-C e P1-RC..	40
Figura 4.11- espectros Raman dos grãos verdes dos pigmentos P1-C e P1-RC.....	41
Figura 4.12- Difratomogramas dos pigmentos obtidos a partir de zeólita NaA derivada de caulim.....	42
Figura 4.13- Difratomogramas dos pigmentos obtidos a partir de zeólita NaA derivada de rejeito de caulim.....	42
Figura 4.14- Difratomogramas dos produtos zeolíticos calcinados a 550 °C sem a de aditivos.	43

LISTA DE TABELAS

Table 4.1- Chemical analysis of kaolin waste and zeolitic product	21
Table 4.2- Chemical analysis of zeolitic pigments	24
Table 4.3- Loss of mass during calcination and product washing	24
Tabela 4.4- Identificação dos produtos.	33
Tabela 4.5- Composição química dos materiais caulínicos e zeólitas derivadas ..	35
Tabela 4.6- Classificação dos pigmentos segundo o sistema de cor de Munsell ...	36
Tabela 4.7- Composição química dos pigmentos	44

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	x
SUMÁRIO	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	2
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.3 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CAULIM.....	5
2.2 ZEÓLITA A	6
2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de caulim e rejeito de caulim da Amazônia...	9
2.2.2 Aplicações da zeólita A	10
2.3 PIGMENTOS ULTRAMAR.....	10
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	15
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 COLOR AND SHADE PARAMETERS OF ULTRAMARINE ZEOLITIC PIGMENTS SYNTHESIZED FROM KAOLIN WASTE (Artigo 1 – Submetido a revista Materials Research).....	18
4.1.1 Abstract	18
4.1.2 Introduction	18
4.1.3 Experimental Procedure	20
4.1.4 Results and Discussion	20
4.1.4.1 Kaolin waste and zeolite A.....	20
4.1.4.2 Zeolitic pigments.....	22
4.1.5 Conclusion	24
Acknowledgments	25
References	25
4.2 SÍNTESE DE PIGMENTOS ULTRAMAR A PARTIR DE ZEÓLITA NaA DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM DA AMAZÔNIA (Artigo 2 – estruturado para submissão em uma revista da área).....	28

4.2.1 Introdução.....	28
4.2.2 Parte Experimental.....	32
4.2.2.1 Material de partida.....	32
4.2.2.2 Síntese de zeólita NaA.....	32
4.2.2.3 Síntese dos pigmentos zeolíticos.....	32
4.2.2.4 Caracterização dos materiais.....	33
4.2.3 Resultados e Discussão.....	33
4.2.3.1 Caulim, rejeito de caulim e produtos zeolíticos derivados.....	33
4.2.3.2 Pigmentos zeolíticos.....	36
4.2.4 Conclusão.....	44
Referências.....	45
CAPITULO 5 – CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICE.....	55
APÊNDICE A – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DE ARTIGO.....	56

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

O beneficiamento e a transformação de bens minerais, como os argilominerais, tem papel significativo na sociedade e na ciência com a obtenção de novos materiais para diversas aplicações, devido as suas propriedades químicas e físicas (Coelho e Santos, 2007). O caulim, uma rocha constituída principalmente por caulinita, tem sido um desses importantes minerais utilizados industrialmente.

Por ser majoritariamente composto por silício e alumínio e por possuir razão entre eles em ~ 1 , a utilização do caulim na síntese de zeólitas tem sido tecnologicamente apreciada. O estado do Pará, detentor de grandes reservas de caulim secundário, responde por mais de 90 % da produção nacional do caulim beneficiado, e destina essa produção a indústria do papel (Mártires, 2010). Durante o processamento para tal indústria são gerados enormes quantidades de rejeito de caulim que não atendem as exigências granulométricas para utilização na produção de papel. Esse subproduto, de granulometria mais grosseira, tem sido objeto de estudo em grupos de pesquisa nos últimos anos e várias propostas têm surgido com o intuito de dar uma utilização sustentável a esses rejeitos.

Diversos trabalhos têm sido realizados neste sentido, visando o aproveitamento desses rejeitos para a obtenção de novos materiais, muitos desenvolvidos no âmbito do grupo de pesquisa GMGA (Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada), do IG-UFPA (Barata (1998), Flores (2000), Martelli (2006), Saldanha (2007), Maia (2007), Moraes (2008), Paz (2010) e Santos (2010)). Dentre os trabalhos, tem-se como principal objetivo a síntese de zeólita A a partir de caulim e rejeito de caulim, por ela ser uma zeólita de características desejadas para processos industriais de separação, de troca catiônica, de adsorção, entre outros.

Por sua interação seletiva com átomos, íons e moléculas, a zeólita A tem sido a zeólita mais estudada e mais empregada industrialmente nas últimas décadas. A estrutura tridimensional e a uniformidades dos seus microporos favoreceu também a aplicação dessa zeólita como matéria-prima na síntese de pigmentos tipo ultramar. Estes pigmentos, valiosos e de alto custo, eram sintetizados a partir de caulim, uma fonte de enxofre e um carbonato metálico, mas por esse processo ser ambientalmente incorreto e economicamente inviável, passou-se a empregar zeólita A. Nela, as espécies de enxofre cromóforas se difundem e no

interior zeolítico permanecem estáveis protegidas da oxidação evitando a formação de gases tóxicos e danosos ao meio ambiente (Kowalak et al., 1997, Gobeltz et al., 1998).

Além da influência da estrutura cristalina do material utilizado na síntese, a concentração dos reagentes, a temperatura e o tempo são parâmetros que exercem forte interferência na cor dos pigmentos produzidos. Vários artigos têm sido publicados relatando os diferentes comportamentos observados no produto final, porém quanto à interferência do tamanho de partícula na obtenção de diferentes cores e tonalidades, não foram encontrados relatos.

1.2 OBJETIVO

(1) Obter pigmentos tipo ultramar a partir de zeólita A derivada de rejeito de caulim como forma de apresentar uma utilização para tal rejeito abundante na região Amazônica; (2) Verificar a influência da concentração dos reagentes na cor e na tonalidade dos pigmentos; (3) Verificar a influência da taxa de resfriamento, após calcinação, na cor e na tonalidade dos pigmentos; (4) Obter pigmentos tipo ultramar a partir de um caulim beneficiado, como estudo de comparação na investigação da possível influência da granulometria na tonalidade dos pigmentos produzidos.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em cinco capítulos. O capítulo 1 corresponde a parte introdutória, em que são apresentadas a problemática, o material de estudo e os objetivos. O Capítulo 2 apresenta a contextualização e levantamento do problema através da revisão bibliográfica. O Capítulo 3 mostra a metodologia aplicada no trabalho através de um fluxograma do processo utilizado na síntese dos pigmentos tipo ultramar, o qual está será detalhado na apresentação dos resultados na forma de artigo. O Capítulo 4 traz um artigo submetido para a revista *Materials Research* (comprovante de submissão vide anexo 1), ele contempla os objetivos 1, 2 e 3; e um artigo estruturado para submissão em revista da área, esses resultados estão relacionados com o objetivo nº4. O Capítulo 5 apresenta as conclusões com um fechamento geral e por fim, no final da dissertação são apresentadas as referências consultadas seguidas do anexo 1.

CAPÍTULO – 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CAULIM

É incontestável a importância das commodities minerais na economia do Pará, seus bens minerais beneficiados abastecem principalmente o mercado externo e são responsáveis por grande parte da arrecadação monetária do estado. A exportação de minérios vem sendo impulsionada nos últimos anos e num período de quatro anos (2007 a 2011) houve um crescimento de 10 %. Dentre estes bens minerais estão o minério de ferro, cobre e caulim, sendo este último o segundo maior item de exportação (Economia mineral do Pará – DNPM 2011).

Devido as grandes reservas de caulim secundário que se encontram no estado, o Pará é responsável por mais de 90 % da produção nacional de caulim beneficiado, o qual é destinado à indústria do papel revestido. As três indústrias que beneficiam esse caulim (CADAM S/A, Pará Pigmentos LTDA e Imerys) também respondem por 99 % da produção brasileira que é designada para o mercado externo (Caulim – Mártires, R. A. C. – DNPM).

O beneficiamento do caulim para a indústria do papel se faz necessário porque este minério não atende, no seu estado natural, as especificações do mercado que exige um caulim extremamente fino, com alta alvura e com baixo teor de minerais acessórios. Para adequá-lo a tais exigências, ele é processado empregando operações de cominuição, classificação e branqueamento, nessas etapas os minerais acessórios são removidos e 80 % do produto final tem a granulometria reduzida a valores abaixo de 2 μm (Luz e Damasceno, 1994).

No ano de 2011 cerca de 1,5 milhões de toneladas de caulim foi beneficiado no Pará e proporcionalmente a essa produção, foram geradas dois tipos de rejeitos em enormes quantidades provenientes principalmente de três etapas: desareamento, este predominantemente constituído por quartzo; separação granulométrica e branqueamento, basicamente monominerálico, composto por caulinita. Este segundo rejeito é disposto em lagoas de sedimentação que ocupam enormes áreas, as quais são desmatadas para dar lugar a tais rejeitos.

O rejeito de caulim constituído basicamente por caulinita apresenta baixo teor de minerais acessórios, porém granulometria que não é adequada à indústria de papel. O seu aproveitamento na síntese de novos materiais é tecnologicamente viável, visto que são

constituídos principalmente por silício e alumínio, e apresenta uma alternativa de aplicação aos rejeitos onerosos.

Diversos autores tem estudado tal rejeito visando aplicações sustentáveis para ele e, no âmbito de estudos do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada da Universidade Federal do Pará (GMGA-UFGPA) tem sido usado principalmente na síntese de materiais microporosos, dentre eles a zeólita A e a sodalita.

2.2 ZEÓLITA A

Os materiais microporosos possuem propriedades particularmente atrativas na separação de compostos, na catálise e na troca catiônica, devido as suas características estruturais (acessibilidade nos poros e nos sistemas de canais) que favorecem esse tipo de aplicação. Dentre eles, as zeólitas constituem a família de materiais microporosos mais importante. O termo “zeólita” refere-se a sílica polimorfa ou aluminossilicatos cristalinos compostos por tetraedros tipo TO_4 (T: Si e Al) formando diferentes estruturas tridimensionalmente uniformes com poros de dimensões moleculares (Xu et al., 2007).

Os tetraedros TO_4 geralmente são formados por Si, Al e P, mas também podem conter átomos como: B, Ga, Ge, etc.. Estes tetraedros são as unidades básicas de construção da estrutura das zeólitas e se unem através do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando anéis com até 16 átomos T. Estes anéis constituem as unidades de construção secundárias (*Secondary Building unit - SBU*) e podem estar arranjados de diversas formas como mostrado na Figura 2.1. A partir da conexão das unidades secundárias, poliedros são formados e estes geram variadas cavidades ou caixas (do inglês *cage*) que irão compor as estruturas zeolíticas (Breck, 1974).

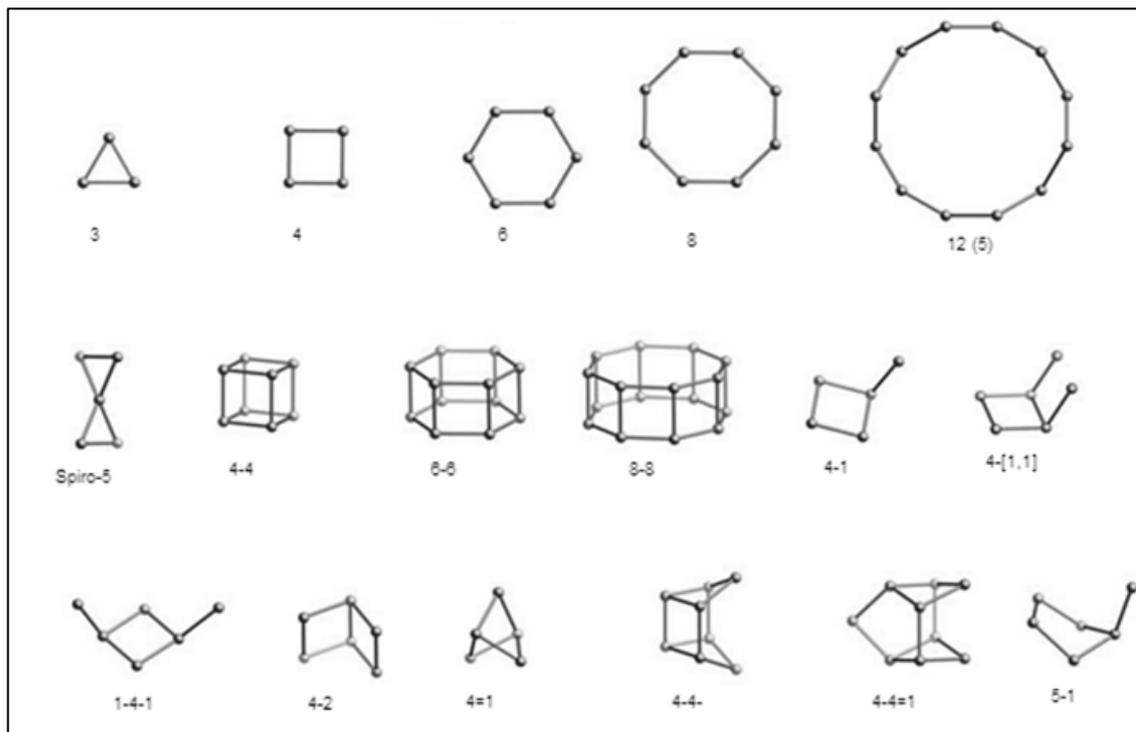


Figura 2.1: Tipos de unidade de construção secundária (*secondary building units*) que podem ocorrer na formação de estruturas zeolíticas (IZA-SC, 2010).

A classificação dessas estruturas é atribuída pela Comissão de Estruturas da IZA (*International Zeolite Association*) que as identifica por um código de três letras. Esse código deriva do nome do tipo de material, faz referência ao tipo de ligação dos átomos (conectividade) na estrutura e não depende da composição ou simetria do material (Baerlocher et al., 2001).

Uma mesma zeólita contém diferentes unidades secundárias e não podem ser geradas por apenas um tipo, além disso, algumas apresentam as mesmas cavidade ou caixas, porém com ligações variadas. Por exemplo, a estrutura LTA (zeólita A) contém cinco tipos de SBUs (4, 8, 4-2, 4-4 e 6-2), ela é formada pela união de caixas sodalita (β -*cage*), com anéis duplos de 4 tetraedros. A partir dessa caixa outras zeólitas também podem ser obtidas como a FAU e a EMT pela ligação da β -*cage* com anéis duplos de 6 tetraedros como pode ser observado na Figura 2.2 (Auerbach et al., 2003).

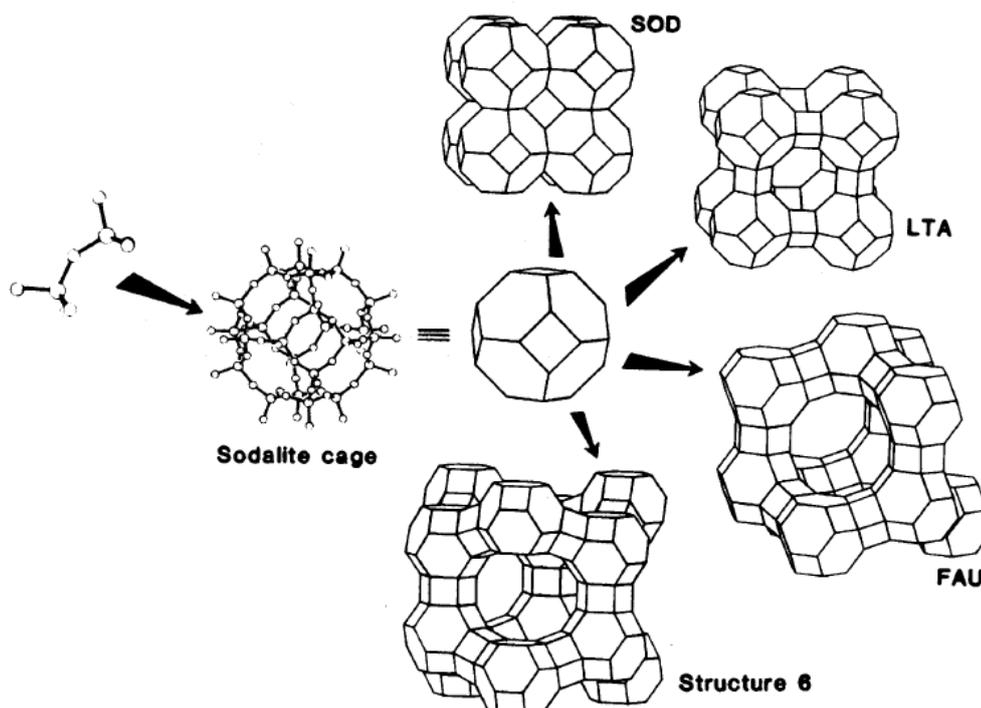


Figura 2.2: Diferentes estruturas zeolíticas obtidas a partir da cavidade sodalita. (Newsan, 1986)

A zeólita tipo LTA é uma das mais importantes zeólitas industriais, geralmente é aplicada na formulação de detergente para amolecimento de água, na secagem de gases industriais, na separação de moléculas lineares e ramificadas de hidrocarbonetos, entre outras. Sua estrutura pode conter diferentes cátions compensadores (K^+ , Na^+ e Ca^{2+}) da carga negativa gerada pela substituição isomórfica de silício por alumínio (Serry e Walton, 1967; Borgstedt et al., 1997; Rakoczy e Traa, 2003, Zhao et al., 2010; Varela et al. 2011).

Devido à posição que esses cátions ocupam e a sua mobilidade na estrutura, os poros zeolíticos podem variar de diâmetro efetivo conforme o cátion compensador e estes podem ser substituídos dependendo da propriedade desejada para a zeólita (Gianneto et al., 2000). O tipo catiônico mais comum é o sódico (zeólita A ou zeólita 4A), ela está entre os materiais zeolíticos mais estudados e aplicados industrialmente, como dito anteriormente (Parker et al. 2010).

Ishikawa et al., (2005) afirmaram através de estudos com raios-X que os ângulos envolvidos na estrutura *framework* LTA não são estritamente rígidos o que possibilita ocorrer mudanças nos ângulos das ligações Si-O-Al. Essas características tornam a zeólita A um material microporoso muito versátil e um promissor veículo para transporte e separação de

difundentes. Na forma sódica ela pertence ao subgrupo $Fm\bar{3}c$ ($a = 24,6 \text{ \AA}$) e possui estrutura cúbica com composição média de $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ (Lührs et al., 2012).

As rotas de produção da zeólita A já são bem conhecidas, dentre estas, ela pode ser obtida a partir de caulim *in natura*, ou na sua forma calcinada (metacaulim), e de rejeito de caulim (Breck, 1974; Rakoczy et al., 2003; Alkan et al., 2005; Lapidés e Kallai, 2007; Maia et al., 2007; Maia et al., 2008; Rigo et al., 2009).

2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de caulim e rejeito de caulim da Amazônia

O grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA–UFPA) vem utilizando o caulim e o rejeito de seu beneficiamento como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas. Maia et al. (2007) utilizaram o rejeito proveniente da etapa de centrifugação na síntese de zeólita A em sistema hidrotermal estático. Afirmaram que na temperatura de síntese em torno de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ não houve cristalização da fase zeolítica, apesar de outros autores terem obtido as mesmas zeólitas em temperaturas mais baixas. Eles concluíram que o rejeito usado é constituído por caulinita de alta cristalinidade na qual é necessária a temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ para formação da zeólita A.

Saldanha (2007) sintetizou zeólita analcima a partir do rejeito de caulim e aplicou na adsorção de cobre, zinco, cádmio e níquel. Ele concluiu que a estabilidade térmica da analcima é em torno de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e que acima de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre à cristalização de outras fases. Afirmou também que a analcima tem seletividade preferencial por cobre, cádmio, níquel e zinco em relação aos adsorventes utilizados.

Moraes (2008), através do rejeito de beneficiamento, sintetizou zeólitas sódicas. Verificou que o rejeito de caulim através da calcinação e de tratamento hidrotermal torna-se um precursor na síntese de sodalita. Observou também que esta zeólita pode ser utilizada para obter outras: analcima, cancrinita e hidroxicancrinita.

Paz et al. (2010) utilizaram rejeito de caulim termicamente ativado para obter sodalita básica como única fase zeolítica e de boa cristalinidade. Observaram que é possível obter esta zeólita utilizando o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio (como reagente alternativo). Concluíram também que estudos futuros de CTC e aplicações em tratamentos de efluentes ou no melhoramento de solos, poderão confirmar a importância da sodalita sintetizada.

Santos (2011) obteve zeólita A por sistema hidrotermal (estático e dinâmico) e aplicou na troca iônica com cálcio para obter zeólita 5A. Constatou que o sistema dinâmico de síntese requer menor tempo para formação e resulta em zeólita A pura de alto grau de cristalinidade. Afirmou também que é possível obter zeólita 5A a partir da zeólita A. Estudos cinéticos de formação das duas zeólitas foram apresentados. O modelo cinético de 1° ordem descreveu bem os dados experimentais da zeólita A. Porém, a cinética de formação da zeólita 5A não foi obtida devido às condições de troca iônica adotadas. As zeólitas foram utilizadas em ensaios de adsorção e se mostraram eficientes na adsorção de umidade.

2.2.2 Aplicações da zeólita A

A versatilidade da zeólita A com seus diferentes cátions compensadores de carga possibilita sua aplicação em variadas áreas industriais as quais são citadas com frequência na literatura. Dentre os principais trabalhos têm-se aqueles em que a zeólita A é usada na adsorção de misturas líquidas e gasosas: separação de água e etanol, separação de isótopos de hidrogênio, adsorção de metais pesados e de hidrocarbonetos (Miano, 1996; Silva e Rodrigues, 1997; Grande et al., 2002; Auerbach et al., 2003; Lalik et al., 2006; Kotoh et al., 2009; Melo e Riella, 2010).

Além da aplicação direta da zeólita A em processos industriais de separação e adsorção, ela também é uma matéria-prima promissora para a síntese de pigmentos tipo ultramar (Kowalak et al., 1995; Gobeltz et al., 1998b; Arieli et al., 2003; Kowalak et al., 2005; Loera et al., 2006; Jankowska e Kowalak, 2008; Hoffmann et al., 2010; Gobeltz et al., 2011; Bieseki et al., 2012). A sua capacidade de interceptar diferentes moléculas devido a sua microporosidade, favoreceu o seu uso em substituição ao caulim utilizado no processo adotado por Jean-Baptiste Guimet em 1820. Tal processo era considerado ambientalmente incorreto por liberar elevado teor de gases tóxicos para a atmosfera, contudo com a utilização da zeólita A as emissões fugitivas foram reduzidas consideravelmente (Kowalak et al., 1997).

2.3 PIGMENTOS ULTRAMAR

A síntese de pigmentos ultramar a partir de caulim utiliza como reagentes o enxofre elementar e um carbonato metálico, normalmente de sódio, a reação sólido-sólido entre eles provoca a formação de diversas espécies de enxofre que podem gerar cor no material de partida. Os parâmetros reacionais para a pigmentação do caulim demandam condições extremas e economicamente inviáveis: altas concentrações de reagentes, elevadas

temperaturas (em torno de 800 °C) e tempo reacional que pode durar até semanas (Sancho et al., 2008).

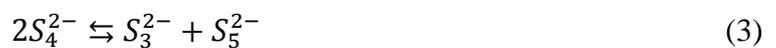
Na idade média esses pigmentos, normalmente de cor azul, tinham elevado valor econômico por serem utilizados em ornamentos e revestimentos de catedrais, mas o alto custo de produção tornava inviável a sua síntese (Tarling et al., 1988). Com isso e também incentivado pelos problemas ambientais causados na produção, a busca por novas alternativas de obtenção foi impulsionada. Neste cenário, a zeólita A foi considerada um promissor material de partida para a síntese de pigmentos tipo ultramar, a sua razão silício/alumínio é aproximadamente 1, similar ao caulim e a suas características estruturais são favoráveis ao encapsulamento das espécies de enxofre que são formadas (Kowalak et al., 1999; Jankowska e Kowalak, 2008; Bieseki et al., 2012).

Para obter os pigmentos zeolíticos, o processo reacional é similar ao que utiliza o caulim como matéria-prima principal, porém novas fontes de enxofre já foram propostas com o intuito de tornar ainda mais viável à obtenção de tais pigmentos. Na literatura, as metodologias de síntese são as mais variadas, daquelas que calcinam uma fonte de enxofre e carbonato sódio com a zeólita A (processo *in situ* de formação de cromóforos) até as que fazem impregnação prévia do enxofre com a zeólita para a formação das espécies cromóforas (Booth et al., 2003; Gobeltz et al., 2011). Normalmente a temperatura de síntese varia entre 350 até 800 °C dependendo da tonalidade que se deseja obter e o tempo reacional de 2 até 5 h.

Além do processo de pigmentação com zeólita A ser economicamente mais viável, a emissão de gases de enxofre, danosos ao ambiente, foi reduzido substancialmente, e geralmente os gases formados na reação são atribuídos à calcinação do carbonato metálico que libera CO₂ (Kowalak et al., 1999). Os produtos da reação de pigmentação da zeólita A podem ser representados pela Equação (1) (Gobeltz et al., 1998): com o aquecimento é liberado CO₂ do carbonato de sódio, o óxido de sódio formado, e altamente reativo nessas condições, reage com o enxofre elementar formando polissulfetos de sódio, estes reagem com enxofre elementar remanescente e entre si para formar variadas espécies de enxofre que agem como cromóforos na estrutura da zeólita A.



Essa reação é extremamente instável e até que o processo reacional seja interrompido podem ocorrer transições entre uma espécie e outra de enxofre devido à interação entre elas, e o resultado dessas interações pode ocasionar cores que vão do azul ao verde, dependendo das espécies formadas e das suas proporções no pigmento zeolítico (Kowalak et al., 1995; Loera et al., 2006). Os cromóforos mais comuns são S_3^- , S_2^- e S_6^{2-} , sendo a primeira espécie responsável pela cor azul e as demais normalmente atribuídas a cor amarela. A mistura dessas duas cores pode ocasionar coloração verde em diversos tons. As Equações (2)-(7) mostram possíveis mecanismos de transição entre as espécies (Steudel, 2003).



Neste processo de pigmentação da zeólita A, devido a inserção das espécies cromóforas, a estrutura pode ser modificada para outros tipos zeolíticos, o caso mais comum é a alteração para estrutura tipo sodalita. Esta ocorrência normalmente é observada quando a reação ocorre em temperaturas acima de 500 °C, em baixas temperaturas a estrutura LTA é mantida. Esta caracterização é feita a partir de difração de raios-X, a qual permitiu identificar mudanças estruturais em relação ao material de partida e mapear em que planos cristalinos ocorre a maior influência da inserção das espécies cromóforas.

Kowalak et al., (1995) adotaram diferentes temperaturas, entre 150 e 850 °C, na mesma matriz zeolítica para obter pigmentos tipo ultramar, nos experimentos em que foi utilizada temperatura de calcinação abaixo de 400 °C a estrutura LTA foi mantida, porém, com temperatura de 850 °C houve mudança para o tipo SOD. O mesmo comportamento foi observado por Kowalak et al. (1997), Kowalak et al. (2005) e por Hoffman et al. (2010), mostrando com isso que a temperatura exerce influência expressiva no processo reacional.

Na literatura, variadas técnicas instrumentais são utilizadas para caracterizar as espécies formadas nos pigmentos tipo ultramar, dentre elas são utilizadas ESR, UV com reflectância difusa e Raman. A espectroscopia Raman, assim como em outros métodos analíticos, fornece informações a respeito dos materiais a partir da interação da radiação com a matéria. A amostra é irradiada com luz monocromática, normalmente na região do visível, com frequência superior as frequências vibracionais e, inferior às frequências de transição eletrônica das moléculas. A radiação incidente é dispersa pela amostra e detectada no espectrômetro, a radiação inelástica espalhada fornece um espectro que será típico para a espécie química presente na amostra (Mazali et al., 2009; Faria e Puglieri, 2011).

A caracterização dos pigmentos também pode ser feita a partir de classificação visual utilizando cores padrões conhecidas internacionalmente e atribuindo códigos que referem à cor do pigmento. Dentre esses padrões, os mais conhecidos são o sistema Pantone e o sistema de Munsell, o primeiro geralmente aplicado na indústria gráfica e o segundo sendo comum a área de agronomia e pedologia (Monreval, 2007). O sistema de Munsell baseia-se na percepção da cor tridimensionalmente, sendo as suas coordenadas a matiz (H), a luminosidade (V) e a saturação (C), do inglês *hue*, *value* e *chroma*, respectivamente, conforme Figura 2.3.

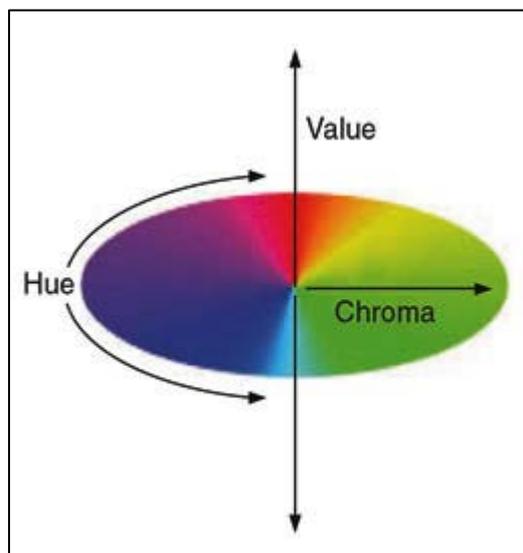


Figura 2.3: Coordenadas de classificação de cores do Sistema de Munsell (Color Handbook, 2013)

Segundo a NBR 12694, a matiz é a própria identificação da cor, tal como azul, violeta, vermelho, amarelo, laranja e púrpura; a luminosidade classificará cada cor por tonalidade, podendo ser de claras a escuras, e por fim a saturação é o atributo que define a pureza da cor. Pelo sistema alfanumérico de Munsell os códigos de cores são formados pelo conjunto H

V/C, onde o H pode variar entre 0 e 100 e ser acompanhado de uma das seguintes letras: B (azul), G (verde), Y (amarelo), R (vermelho) e P (púrpura), ou também de uma combinação das mesmas: BG, GY, YR, RP e PB; e a luminosidade tem variação entre 0 e 10. A Figura 2.4 mostra o código nesse sistema para a cor que está em destaque:

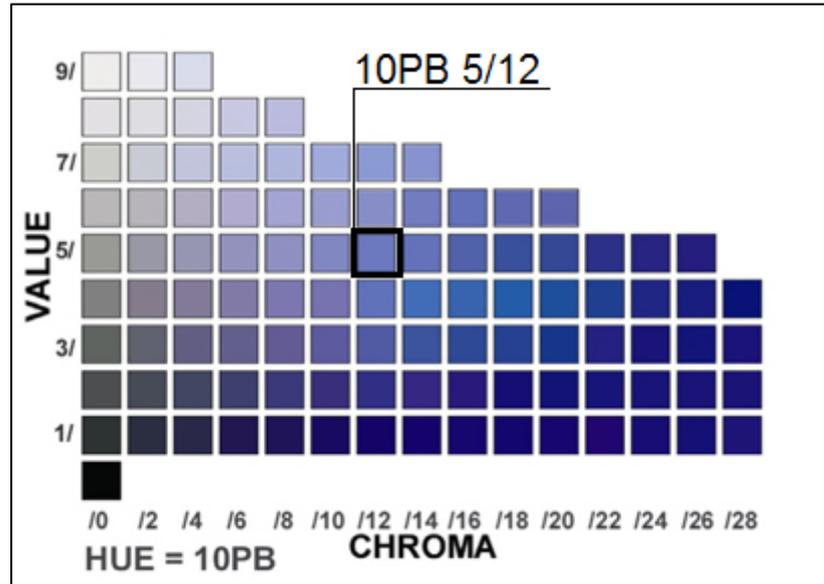


Figura 2.4: Classificação pelo Sistema de Munsell para a cor em destaque (Munsell System, 2013)

CAPÍTULO – 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos pigmentos tipo ultramar foi realizada conforme metodologia adotada por Kowalak e Jankowska (2003) utilizando zeólita A derivada de caulim e rejeito de caulim, enxofre elementar (S, marca Synth) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 99%, marca Nuclear). O fluxograma apresentado na Figura 3.1 é uma representação esquemática do processo adotado, o qual será apresentado com mais detalhe no Capítulo 4.

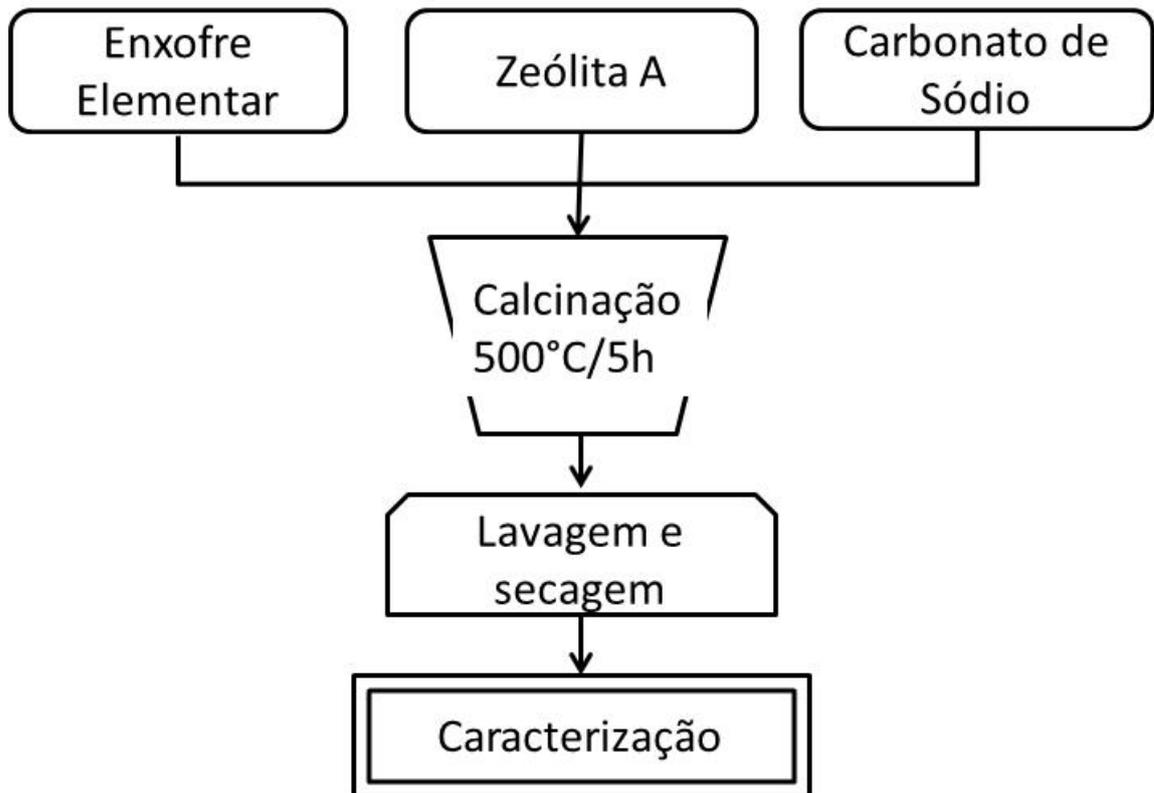


Figura 3.1: Fluxograma de síntese de pigmentos tipo ultramar

CAPÍTULO – 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COLOR AND SHADE PARAMETERS OF ULTRAMARINE ZEOLITIC PIGMENTS SYNTHESIZED FROM KAOLIN WASTE

4.1.1 Abstract

Ultramarine pigments were successfully synthesized from zeolite A obtained from kaolin waste. This waste has been used as an excellent source of silicon and aluminum for zeolite synthesis because of its high kaolinite concentrations and low contents of other accessory minerals. The cost is naturally less than the industrialized product. Color additives (Sulfur and Sodium Carbonate) were mixed with different proportions of zeolite A and further calcined for 5 hs@500° C. They were characterized by XRD and XRF in addition to visual classification by color and shade. These products show colors from blue to green at different shades, both influenced by the amount of additives and cooling rate after calcination. Thus, a different quantity of the same additives in the same zeolitic matrix provides an increase in the color intensity. Cooling rate after calcination induces the color change which is substantially important in the pigments production.

Key-words: kaolin waste, zeolite A, pigments

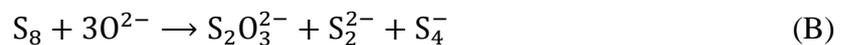
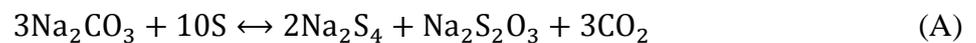
4.1.2 Introduction

The state of Pará is home to three large plants that process kaolin for paper coatings and are responsible for 97% of the national production of that material (Brasil, 2011). The paper industry requires extremely fine white kaolin, which results in the accumulation of kaolinic material that does not meet the required specifications from the granulometric separation and whitening stages (Carneiro et al., 2003; Barata et al., 2012). This waste is composed predominantly of kaolinite, and its use as a source of silicon and aluminum in the synthesis of zeolites, including zeolite A, has become technologically feasible (Maia et al., 2007; Maia et al., 2008; Paz et al., 2010). Zeolite A is a hydrated aluminum silicate composed of alkali metals and alkaline earths that has porous characteristics favorable to the production of ultramarine pigments (Serry e Walton, 1967; Borgstedt et al., 1997; Kowalak et al., 1999; Rakoczy e Traa, 2003; Ishikawa et al., 2005; Hui et al., 2005; Jamil et al., 2010; Zhao et al., 2010; Varela et al., 2011). The crystal structure of this zeolite allows for a cleaner production process because its sulfur gas emissions are almost zero. In contrast, the traditional process of

producing this pigment uses kaolin and results in a great deal of pollution; therefore, it is being replaced by other processes (Jankowska e Kowalak, 2008; Gobeltz et al., 2011).

To prepare ultramarine zeolite pigments, zeolite A is calcinated between 500 and 800 °C with different concentrations of sulfur and sodium carbonate. The reaction between the sulfur and sodium carbonate produces sodium polysulfides that diffuse through the pores and cavities of the zeolite A and act as chromophores (Gobeltz et al., 1998a; Arieli et al, 2004). The resulting color can vary from blue to green, depending on the chemical composition of the starting material, reagent concentrations, temperature and time of calcination, and other factors.

The sulfur radicals S_2^- and S_3^- present in zeolites, which are responsible for its yellow and blue colors, respectively, can also produce a green color when both radicals are present in certain proportions. According to Gobeltz et al. (1998b), the reaction between sulfur and sodium carbonate should follow Eq. (A). Side reactions that are responsible for the formation of the previously described sulfur radicals are described by equations (B), (C), and (D) (Afanasiev et al., 2002; Kowalak et al., 2004a; Kowalak et al., 2004b).



The color of zeolite pigments is influenced by the constant S/zeolite (m/m) ratio and the varying S/Na₂CO₃ (m/m) ratio. Proportions of 20 (Kowalak e Jankowska, 2002; Loera et al., 2006), 40 (Kowalak et al., 2004a; Kowalak et al., 2004b), or 60 % (Gobeltz et al., 2011) sulfur relative to the mass of zeolite are commonly used, and the S/Na₂CO₃ ratio is defined by considering that an excess of sodium carbonate favors the formation of S_3^- and an excess of sulfur favors the formation of S_2^- . Given this background on the subject, the objective of this study was to obtain ultramarine pigments from zeolite A derived from kaolin waste in the Amazon region and determine the influence of the reagent concentrations and cooling rates after calcination on the color and shade of the final product.

4.1.3 Experimental Procedure

The methodology adopted for the synthesis of ultramarine zeolite pigments was that described by Kowalak and Jankowska (2003), in which 1 g of zeolite A derived from kaolin waste was mixed with elemental sulfur (S, Synth) and sodium carbonate (Na_2CO_3 99 %, Nuclear) in a porcelain crucible with additive (S/ Na_2CO_3) to zeolite ratios varying from 10 to 50 % m/m. A molar ratio of 1 was maintained for the S/ Na_2CO_3 additives. The mixture was homogenized and calcinated at 500 °C for 5 hours. After calcination, the products were cooled, washed with distilled water, and dried at 105 °C for 24 hours.

Two cooling methods were evaluated: 1) cooling at room temperature in a desiccator and 2) cooling in an oven at a cooling rate of 1 °C/min. The products were weighed before and after washing and were characterized by XRD (X'Pert Pro MPD diffractometer) and XRF (Axios Minerals, sequential spectrometer), both of which from PANalytical. Visual classification of the products' colors and shades was performed based on photographs. The PXX-AAA nomenclature was adopted as follows: "P" represented the product, "XX" the percentage of additives relative to the quantity of zeolite, and "AAA" the cooling method (RT - room temperature or OVE - oven).

4.1.4 Results and Discussion

4.1.4.1 Kaolin waste and zeolite A

Figure 4.1 shows a mineralogical analysis of the kaolin waste and zeolitic product. Kaolinite was the only phase detected in the waste, demonstrating that the material was composed of one mineral and that mineral impurities, if present, were below the limits of detection. The principal phase in the zeolitic product was zeolite A, for which the $d_{531} = 4.12$ Å ($21.34^\circ 2\theta$) determined the sodium type (zeolite 4A). The peaks marked with "+" in the figure indicate the presence of sodalite.

The chemical analysis of the kaolin waste (Table 1) confirmed the mineralogical analysis presented above. The waste material was essentially composed of kaolinite with a Si/Al ratio approximately equal to 1, which is typical of this clay mineral. The total concentration of Fe_2O_3 and TiO_2 was less than 1%. These results illustrated the potential use of this waste material as a source of silicon and aluminum for the synthesis of zeolite A. Table 4.1 also indicates that the values obtained for the zeolitic product confirmed the earlier

analysis of the crystalline phase. The product was predominantly composed of sodium-type zeolite A and a small quantity of sodalite, which was also of the sodium type. The product showed an elevated percentage of sodium and a Si/Al ratio of approximately 1, which was typical of a zeolite with a low concentration of Si.

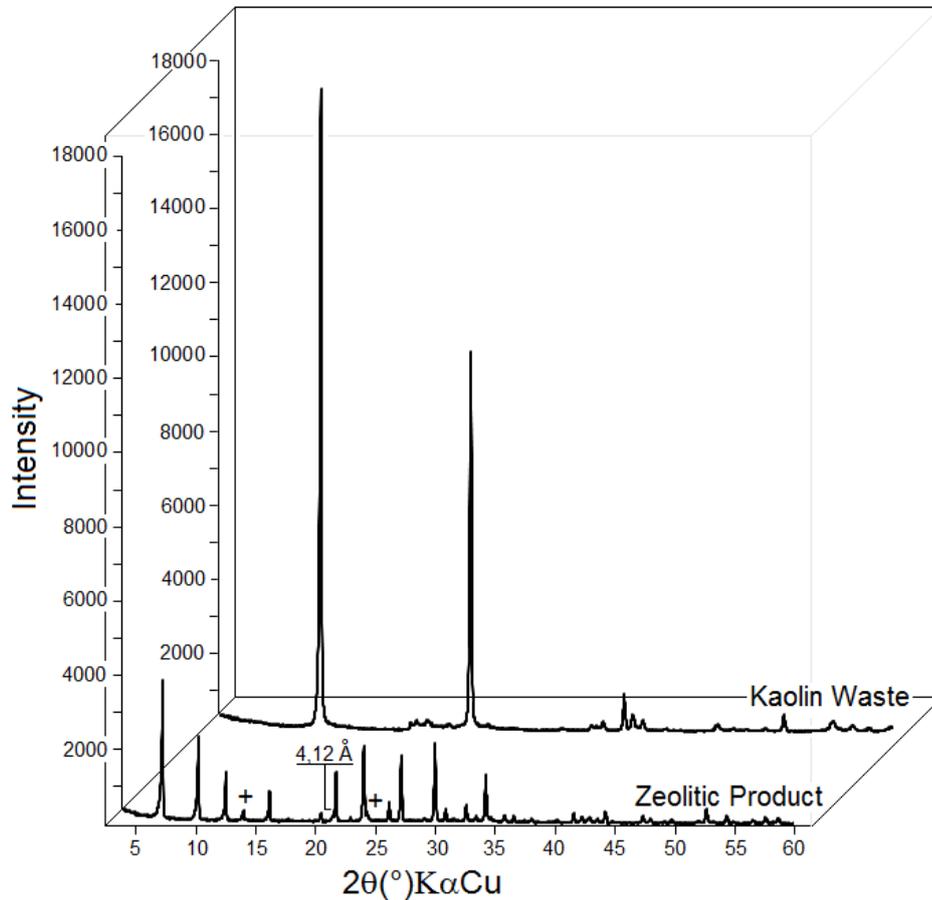


Figure 4.1: Diffraction patterns of kaolin waste and zeolitic product

Table 4.1: Chemical analysis of kaolin waste and zeolitic product

Components	Kaolin waste	Zeolitic product
SiO ₂	46.13	33.30
Al ₂ O ₃	38.97	27.65
Fe ₂ O ₃	0.57	0.39
TiO ₂	0.3	0.18
Na ₂ O	-	20.02
K ₂ O	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	-
LOI	13.99	18.43

- below the limits of detection; LOI (Loss On Ignition)

4.1.4.2 Zeolitic pigments

The colors and shades of the pigments (Figure 4.2) were influenced by the quantity of additives utilized in the synthesis and the cooling method after calcination. The P10-RT and P10-OVE products maintained the same color as the reaction mixture. Neither the quantity of additives nor the cooling method resulted in any visible change due to the formation of an insufficient quantity of polysulfide chromophores or the formation of polysulfides that were not chromophores. A color gradient was first observed in the 20 % additive product that increased in intensity as the proportion of additives increased. A color change was also observed that was related to the cooling method: the products that cooled more rapidly (RT) were green, and those that cooled more slowly (OVE) were blue.

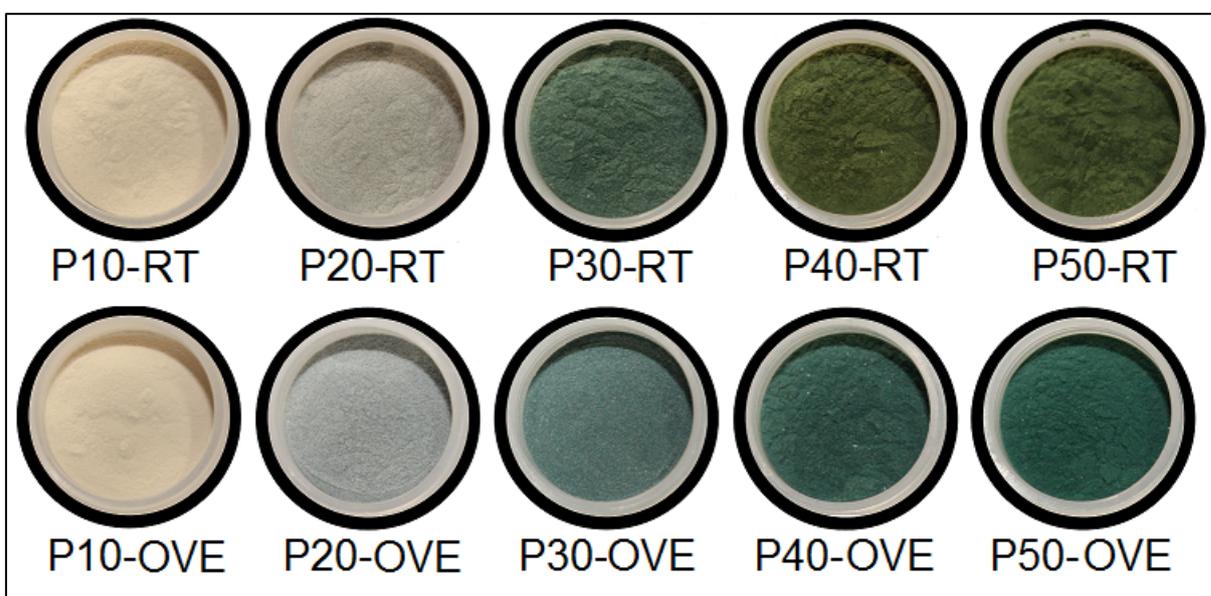


Figure 4.2: Color and shade of the zeolitics pigments synthesized. The products with 10% of additives exhibited the same color of the reactional mixture.

In accordance with the results shown in Figure 4.3, it can be concluded that the initial LTA structure of the zeolite A was maintained after the pigments were produced and that the crystalline Na_2SO_4 phase (red peaks) was formed in the process. Additionally, the products containing the same quantity of additives had identical diffraction patterns, even when subjected to different cooling methods. Thus, the following structural discussion is made for only one of the methods, OVE, although it is valid for both.

The decrease in the products' diffraction intensities relative to the starting zeolite was greater for increased quantities of additives. The $d_{622} = 3.70 \text{ \AA}$ of the zeolite A showed different shifts for each quantity of additives within the highlighted region from 23 to $25^\circ 2\theta$:

the P10-OVE and P20-OVE products displayed rightward shifts with a broadening of the peak's base, and the P30 to P50-OVE products displayed leftward shifts. The P30-OVE contained a double peak, highlighting a transition phase or a mixture of two phases, while the P40-OVE and P50-OVE had the most intense shades, and this shift was probably due to the greater incorporation of the polysulfide S_3^- , which was responsible for the blue color at this (these) site(s).

The chemical compositions of the products (Table 4.2) show the same Si/Al ratio as the starting material, which, together with the diffraction measurements, confirms the conservation of zeolite A and sodalite. There was a reduction in the concentration of sodium relative to the starting zeolite product due to the formation of sodium sulfate, which was removed by washing. The sulfur content in the pigments increased in proportion to the increase in the initial quantity of elemental sulfur used. The P40 and P50 products did not show differences in sulfur content such as those observed for the lower quantities of P10 to P30, which indicated a saturation limit. Therefore, the difference between the shades of P40 and P50 -RT and -OVE products, if one existed, was almost imperceptible compared to the shades present in the P20, P30, and P40 -RT and -OVE products.

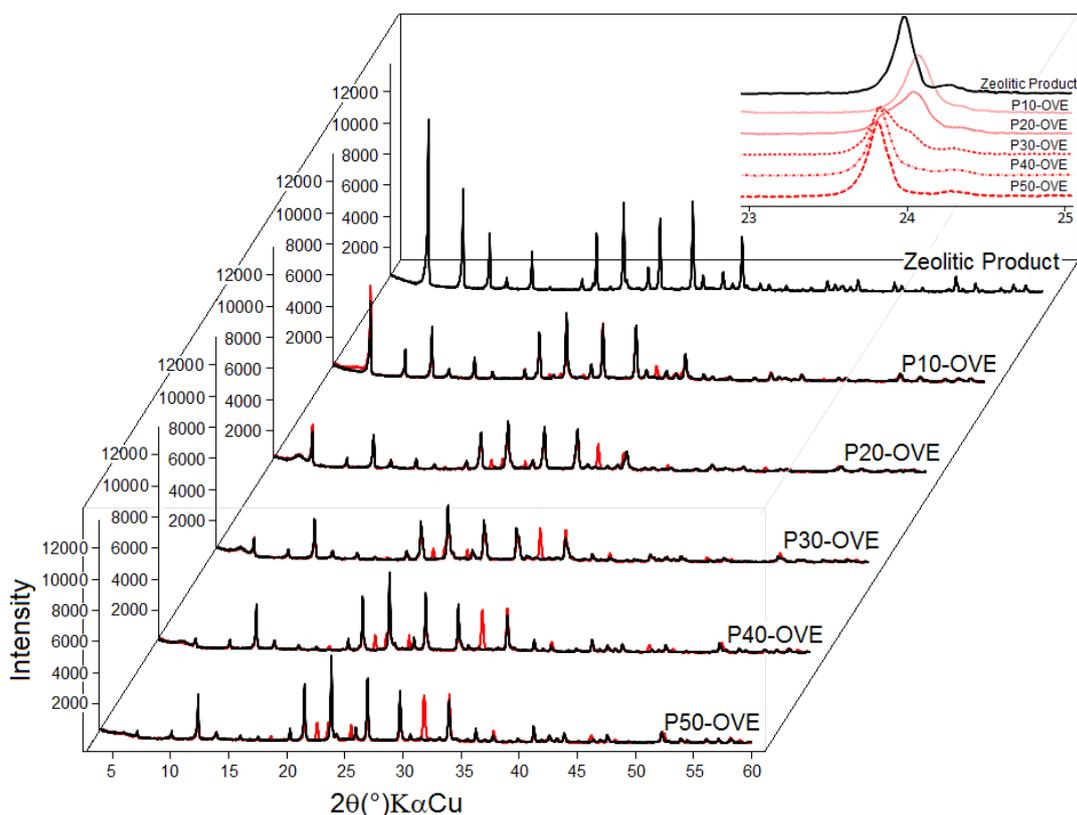


Figure 4.3: Diffraction patterns of zeolitic product and OVE series pigments

Table 4.2: Chemical analysis of zeolitic pigments

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CaO	LOI
P10-RT	30.89	25.50	0.37	0.21	16.83	6.62	<0.1	<0.1	19.56
P20-RT	28.98	23.92	0.37	0.21	17.40	11.24	<0.1	<0.1	17.82
P30-RT	25.23	21.10	0.31	0.15	18.99	18.95	<0.1	<0.1	15.22
P40-RT	24.31	20.31	0.27	0.12	19.09	22.07	<0.1	<0.1	13.80
P50-RT	23.87	20.09	0.26	0.12	19.53	23.36	<0.1	<0.1	12.70
P10-OVE	30.70	25.32	0.41	0.18	16.88	6.66	<0.1	<0.1	19.61
P20-OVE	27.71	23.26	0.33	0.20	18.18	13.28	<0.1	<0.1	16.98
P30-OVE	25.60	21.60	0.30	0.16	19.06	18.00	<0.1	<0.1	15.18
P40-OVE	24.14	20.33	0.28	0.15	19.47	22.03	<0.1	<0.1	13.51
P50-OVE	23.43	19.95	0.30	0.16	19.75	23.50	<0.1	<0.1	12.81

LOI: Loss on ignition at 1000 °C

The loss of mass after calcination and washing is shown in Table 4.3. It was observed that the loss of mass increased with increasing quantities of additives, and the loss during calcination from the liberation of CO₂ gas was caused by heating Na₂CO₃ (Gobeltz et al., 1998a) and by the dehydration of the zeolite A and sodalite (Maia et al., 2007). The loss of mass during washing was due to the leaching of sodium sulfate and the remaining soluble reagents.

Table 4.3: Loss of mass during calcination and product washing

(%)	P10	P20	P30	P40	P50	P10	P20	P30	P40	P50
	RT	RT	RT	RT	RT	OVE	OVE	OVE	OVE	OVE
Δm_1	4.6	10	15	19	21	5	11	15	19	21
Δm_2	17	19	18	23	25	21	18	22	23	26
Δm_T	21.6	29	33	42	46	26	29	37	42	47

Δm_1 (after calcinations), Δm_2 (after washing), Δm_T (total)

4.1.5 Conclusion

This study indicated that it was possible to obtain ultramarine pigments from zeolite A derived from kaolin waste successfully, even with quantities of S/Na₂CO₃ below those generally reported in the literature. It is important to note that different quantities of the same

additives in the same zeolite matrix cause an increase in color intensity and that the cooling rate after calcination causes a change in color, both of which are important in the production of pigments. This study will also be of benefit to those seeking another use for kaolin waste.

Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq, National Council of Science and Technology Development – Brazil, Edital MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq N ° 12/2009 (550.297/2010-3) for financial support.

References

- Afanasiev, P.; Rawas, L.; Vrinat, M. Synthesis of dispersed Mo sulfides in the reactive fluxes containing liquid sulfur and alkali metal carbonates. *Materials chemistry and physics*. 2002, 73: 295–300.
- Arieli, D.; Vaughan, D. E. W.; Goldfarb, D. New Synthesis and Insight into the Structure of Blue Ultramarine Pigments. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126: 5776–5788.
- Barata, M. S.; Angélica, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*. 2012, 58: 36–42.
- Borgstedt, E. V. R.; Sherry, H. S.; Slobogin, J. P. Ion-exchange behavior of zeolite NaA and maximum aluminum zeolite NaP. *Progress in Zeolite and Microporous Materials*. 1997, 105:1659–1666.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral*. Brasília: Ministério de Minas e Energia; 2010. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 11/07/2011.
- Carneiro, B. S.; Angélica, R. S.; Scheller, T.; De Castro, E. A. S.; Neves, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*. 2003, 49: 273–244.
- Gobeltz, N.; Demotier, A.; Lelieur, J. P.; Duhayon, C. Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment. *Faraday Transactions*. 1998a, 94: 2257–2260.
- Gobeltz, N.; Demortier, A.; Lelieur, J. P. Identification of the Products of the Reaction between Sulfur and Sodium Carbonate. *Inorganic chemistry*. 1998b, 37: 136–138.
- Gobeltz, N.; Ledé, B.; Raulin, K.; Demortier, A.; Lelieur, J. –P. Synthesis of yellow and green pigments of zeolite LTA structure: Identification of their chromophores. *Microporous and mesoporous materials*. 2011, 141: 214–221.

- Hui, K. S.; Chao, C. Y. H.; Kot, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, B127:89-101.
- Ishikawa, A.; Sakurazawa, Y.; Shindo, J.; Shimada, M.; Ishimaru, T.; Ishikawa, S.; Sasane, A. Phase separation in hydrated LTA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005, 78: 169-180.
- Jamil, T. S.; Ibrahim, H. S.; El-Maksound, I. H. A.; El-Wakeel, S. T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. *Desalination*. 2010, 258: 34-40.
- Jankowska, A.; Kowalak, S. Synthesis of ultramarine analogs from erionite. *Microporous and mesoporous materials*. 2008, 110: 570-578.
- Kowalak, S.; Wróbel, M.; Gołębniak, N.; Jankowska, A.; Turkot, B. Zeolite matrices for pigments. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999, 125: 753-760.
- Kowalak, S.; Jankowska, A. Application of zeolites as matrices for pigments. *Microporous and mesoporous material*. 2003, 61: 213-222.
- Kowalak, S.; Jankowska, A.; Łączkowska, S.; Preparation of various color ultramarine from zeolite A under environment-friendly conditions. *Catalysis Today*. 2004, 90: 167-172.
- Kowalak, S., Jankowska, A. and Łączkowska, S. Color modification of ultramarine analogs prepared from zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004, 154: 1633-1640.
- Loera, S.; Ibarra, I. A.; Laguna, H.; Lima E.; Bosch, P.; Lara, V.; Haro-Poniatowski, E. Colored Sodalite and A Zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry*. 2006, 45: 9195-9200.
- Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*. 2007, 53: 319-324.
- Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*. 2008, 54: 345-350.
- Paz, S. P. A.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*. 2010, 33(3): 579-583.
- Rakoczy, R. A.; Traa, Y. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003, 60: 69-78.
- Serry, H. S.; Walton, H. F. The ion-exchange properties of zeolites. II- Ion exchange in the synthetic zeolite Linde 4-A. *The Journal of Physical Chemistry*. 1967, 67(5): 1457-1465.
- Varela-Gondía, F. J.; Berenguer-Murcia, A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D. Zeolite A/carbon membranes for H₂ purification from a simulated gas reformer mixture. *Journal of Membrane Science*. 2011, 378: 407-414.

Zhao, Y.; Zhang, B.; Zhang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Chen, R. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 178: 658-664.

4.2 SÍNTESE DE PIGMENTOS ULTRAMAR A PARTIR DE ZEÓLITA A DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM DA AMAZÔNIA

4.2.1 Introdução

A mineração é, desde os anos 70, uma das principais atividades que movimenta a economia no estado do Pará, norte do Brasil. Suas indústrias de extração, beneficiamento e transformação mineral abastecem o mercado nacional e mundial com várias commodities, entre elas, a de caulim secundário – aquele utilizado como enchimento e cobertura na indústria de papel - sendo um dos, senão o mais apreciado pelas indústrias mundiais desse setor. O estado possui as três maiores indústrias de beneficiamento de caulim secundário do Brasil (Imerys Rio Capim Caulim S/A – Imerys, Caulim da Amazônia S/A - CADAM e Pará Pigmentos S/A - PPSA), que juntas respondem com cerca 97 % do total das exportações desse minério, que apesar de representar somente 7 % da produção mundial de caulins, é o único país que disponibiliza o minério já beneficiado para ser utilizado na indústria de papel (Mártires, 2010).

A indústria de papel exige um caulim extremamente fino ($\emptyset < 2\mu\text{m}$) e com alta alvura, o que é atendido a peso de uma geração expressiva de rejeitos, cerca de 1 milhão de toneladas por ano, só no Brasil. Esses rejeitos são provenientes das etapas de separação granulométrica e branqueamento, os quais são dispostos em lagoas de sedimentação (Carneiro *et al.*, 2003; Barata *et al.*, 2005; Maia *et al.*, 2007; Maia *et al.*, 2008; Paz *et al.*, 2010), onerando grandes áreas e, de certa maneira, gerando um problema ambiental, por não apresentarem consistência adequada para recuperação da área, aguardando, não se sabe até quando, uma utilização sustentável.

Esses rejeitos são constituídos predominantemente por caulinita e por isso se mostraram excelentes fontes de silício e alumínio na produção de aluminossilicatos microporosos, zeólitas do tipo LTA e sodalita, sem muitas impurezas, por terem sido derivados de um material quase que monominerálico, que foi rejeitado, em grande parte, por não apresentar granulometria adequada para fabricação de papel (Maia *et al.*, 2007; Maia *et al.*, 2008; Paz *et al.*, 2010).

A zeólita A, com estrutura LTA segundo nomenclatura da IUPAC, é um sólido sintético, aluminossilicato hidratado de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos

terrosos, com microporos uniformemente distribuídos - sintetizado e descrito pela primeira vez por Breck (1974) - que possui características de área específica e topoquímica desejadas para os processos de adsorção, troca catiônica, craqueamento, entre muitos outros (Serry and Walton, 1967; Borgstedt *et al.*, 1997; Rakoczy and Traa, 2003; Ishikawa *et al.*, 2005; Hui *et al.*, 2005; Jamil *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010; Godía *et al.*, 2011). Tem como estrutura principal os tetraedros de silício e alumínio, que se unem nos vértices para formar as caixas sodalita (do inglês *sodalite cage*) e as cavidades que geram o sistema de poros e canais tridimensionais (Auerbach *et al.*, 2003; Ríos *et al.*, 2009; Qin *et al.*, 2010a). O tetraedro de Si^{4+} é eletricamente neutro, enquanto o de Al^{3+} gera carga negativa por deixar um O^{2-} sem compartilhamento de elétrons, o que é neutralizado por ligações secundárias com cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, aqueles que são facilmente trocáveis (Ćurković *et al.*, 1997; Dyer, 2005; Qin, 2010b). Esse estado, de cátions fracamente ligados, possibilita a interação da zeólita com átomos, íons e moléculas externos, o que certamente contribui bastante para fazer da zeólita um material versátil.

A produção de zeólita A a partir de caulim já é bem conhecida, e pode derivar tanto do caulim *in natura* quanto termicamente tratado (metacaulim) (Alkan *et al.*, 2005; Lapidés and Kallai, 2007; Kallai and Lapidés, 2007; Rigo *et al.*, 2009). Os tipos catiônicos podem ser potássico, sódico ou cálcico, o que vai depender do tipo de álcali empregado na síntese. Isso determinará a abertura de entrada da cavidade, diâmetro de 3, 4 ou 5 Å, respectivamente, que possibilita as mais variadas aplicações, entre elas, a produção de pigmentos ultramar (Kowalak *et al.*, 1999; Jankowska and Kowalak, 2008; Bieseki *et al.*, 2012).

A história dos pigmentos ultramar começa na idade antiga, época em que se utilizava uma rocha intensamente azul para produzir pigmentos. Tal rocha ficou conhecida como lazurita e, durante a Idade Média, adquiriu grande importância, porque passou a ser aplicada na preparação de pigmentos valiosos utilizados em ornamentos, peças faraônicas e no revestimento de catedrais (Loera *et al.*, 2006). Os altos custos com a extração e logística levaram a busca por pigmentos sintéticos similares à lazurita (Tarling *et al.*, 1988); foi quando, em 1820, Jean-Baptiste Guimet calcinou uma mistura de caulim, enxofre e carbonato de sódio, obtendo um pigmento azul, que recebeu o nome de ultramar (do inglês *ultramarine*) (Kowalak *et al.*, 1995). Economicamente viável esse processo passou a ter seus dias contados, após ser considerado ambientalmente incorreto por liberar gases com elevados teores de enxofre. As mudanças no processo, necessárias para a redução dos voláteis danosos de

enxofre, encareceram demais a produção (Kowalak *et al.*, 2003; Kowalak *et al.*, 2004a), assim: “as buscas por rotas alternativas de síntese de pigmentos tipo ultramar foram impulsionadas”.

O processo usando matriz zeolítica tem se mostrado uma boa alternativa ao processo Guimet que utiliza caulim, pois além de diminuir custos energéticos (acontece em menor temperatura) e de aditivos (usa menos enxofre), a emissão de óxidos de enxofre é baixa durante a calcinação (Kowalak *et al.*, 1999). Ao contrário do que acontece no processo com caulim, no processo com zeólita, a formação de gases danosos é evitada pelo encapsulamento dos compostos de enxofre na caixa sodalita ou nos poros, o que dificulta as reações de hidrólise e/ou oxidação que levam a formação desses gases (Gobeltz *et al.*, 2011).

São descritos dois métodos principais para síntese de pigmentos tipo ultramar a partir de zeólita A (Gobeltz *et al.*, 2011):

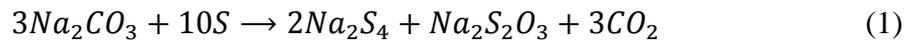
(1) processo *ex situ*, em que a zeólita é previamente impregnada com uma solução de polissulfeto de sódio antes da calcinação;

(2) processo *in situ*, em que enxofre e carbonato de sódio são misturados na zeólita e durante a calcinação os polissulfetos são formados.

A formação de diferentes espécies de enxofre em variadas proporções leva a cores e tonalidades diversas. Sabe-se que, a espécie mais comumente responsável pela cor azul em pigmentos ultramar zeolíticos é o cromóforo S_3^- , já o cromóforo S_2^- confere coloração amarela, assim, a proporção desses dois leva a pigmentos azuis ou verdes em diferentes tonalidades (Booth *et al.*, 2003). A espécie S_6^{2-} também pode atuar como cromóforo amarelo (Gobeltz *et al.*, 2011).

Polissulfetos de sódio, comumente utilizados na síntese de pigmentos ultramar, são, em geral, obtidos a partir da reação entre enxofre e carbonato de sódio, cuja proporção molar (S/Na_2CO_3) influencia na formação do(s) cromóforo(s) que determina(m) a cor e a tonalidade do pigmento (Loera *et al.*, 2006). Dentre os tipos de reações possíveis para a formação dos polissulfetos de sódio, tem-se aquela em que durante a calcinação, < 550 ° C, a formação de tetrassulfeto de sódio (Na_2S_4) e tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) é favorecida (Equação 1) (Gobeltz *et al.*, 1998a). A presença de enxofre remanescente após a formação de Na_2S_4

ocasiona a formação de outros polissulfetos de sódio mesmo durante o resfriamento. Esse comportamento é devido à metaestabilidade dos polissulfetos a qualquer temperatura, atribuído ao pronunciado efeito termocrômico que apresentam. Tais efeitos conduzem a formação de polissulfetos de sódio que vão do Na_2S_3 ao Na_2S_{14} e conseqüentemente alteram a cor dos pigmentos devido à dimerização dos radicais. Segundo Steudel (2003), essas mudanças podem ocorrer de acordo com as reações de dissociação iônica apresentadas nas Equações 2-7.



Além da proporção enxofre e carbonato de sódio, outros fatores, tais como: composição química da zeólita de partida, temperatura de calcinação e atmosfera oxidante (Gobeltz *et al.*, 1998b), pode influenciar a formação das espécies cromóforas. Segundo os estudos de Kowalak *et al.* (2005), o tamanho do cátion trocável influencia na cor e tonalidade, uma vez que, cátions maiores favorecem a formação de S_2^- e menores a formação de S_3^- . Além disso, os diferentes tamanhos alteram a frequência de absorção de luz visível pelo cromóforo, o que pode provocar também diferenças na cor e tonalidade do pigmento.

Nesse contexto, objetivou-se com este trabalho obter pigmentos tipo ultramar, a partir de:

- zeólita NaA derivada de um rejeito de caulim da Amazônia, como forma de apresentar uma utilização para tal rejeito abundante na região;

- zeólita NaA derivada de um caulim beneficiado, como estudo de comparação na investigação da possível influência da granulometria na tonalidade dos pigmentos produzidos.

4.2.2 Parte experimental

4.2.2.1 Material de Partida

Dois materiais caulínícos foram utilizados como fontes de silício e alumínio na síntese de zeólita NaA, um caulim beneficiado e um rejeito de caulim, fornecidos pela empresa Imerys Rio Capim Caulim S/A, localizada no distrito industrial de Barcarena, Pará, Brasil.

4.2.2.2 Síntese da zeólita NaA

Zeólitas NaA derivadas de um caulim beneficiado (ZA-C) e de um rejeito de caulim (ZA-RC) foram obtidas a partir de síntese hidrotermal (Maia *et al.*, 2007; Paz *et al.*, 2010): 200 g de material caulíníco calcinado a 700 °C misturados com 600 ml de solução NaOH (99 %p, Vetec), 5 mols/L, a temperatura de 95 °C em reator de vidro de 1L com agitação mecânica por 2 h.

4.2.2.3 Síntese dos pigmentos zeolíticos

Amostras de 1g de zeólita NaA foram misturadas e homogeneizadas com 0,5 g de enxofre+Na₂CO₃ em três razões (Tabela 4.4), reagentes 99%p das marcas Synth e Nuclear, respectivamente. As misturas foram calcinadas em mufla a 500 °C por 5 h, conforme Kowalak e Jankowska (2003). Após a calcinação, os produtos foram lavados com água destilada até pH ~ 7 e secados a 105 °C por 24 h. As identificações dos pigmentos produzidos estão na Tabela 4.4.

Para efeito de comparação, a mesma quantidade de zeólita NaA utilizada na síntese dos pigmentos, foi submetida a calcinação, sem enxofre e carbonato de sódio (ZA-C-CAL e ZA-RC-CAL).

Tabela 4.4: Identificação dos produtos

Razão enxofre/ Na ₂ CO ₃	ZA-C	ZA-RC
R1 1:1	P1-C	P1-RC
R2 1:2	P2-C	P2-RC
R3 2:1	P3-C	P3-RC

4.2.2.4 Caracterização dos materiais

Os materiais caulínícos e as zeólitas NaA derivadas, antes e depois da calcinação, e os pigmentos zeolíticos produzidos foram caracterizados por DRX (*X'Pert Pro MPD*) e FRX (*Espectrômetro sequencial Axios Minerals*), ambos da PANalytical. Para os materiais caulínícos foi realizada ainda análise de distribuição do tamanho de partícula (*Laser Particle Sizer Analysette*, Fritsch), e nos pigmentos, espectroscopia Raman (*Horiba Jobin-Yvon*), fotomicrografias (*Microscópio Ótico, Olympus*) e classificação visual por cor e tonalidade através do Sistema de Cores de Munsell.

O sistema de cores de Munsell classifica as cores de forma tridimensional considerando o seguinte código: H V/C, na qual “H” é a tonalidade, “V” é a luminosidade e “C” é a cromaticidade. As letras B, Y e G indicam tonalidades entre as cores azul, amarelo e verde, respectivamente.

4.2.3 Resultados e discussão

4.2.3.1 Caulim, Rejeito de Caulim e Produtos zeolíticos derivados

Os padrões difratométricos dos materiais caulínícos (caulim e rejeito de caulim) estão mostrados na Figura 4.4. Caulinita é a única fase detectada nas duas amostras, mostrando que os materiais são monominerálicos e que impurezas minerais, se presentes, estão abaixo dos limites de detecção. A Figura 4.5 apresenta a distribuição do tamanho de partícula, nitidamente diferentes para o caulim e para o rejeito; como era esperado, o caulim (produto de beneficiamento destinado à cobertura de papel) apresenta granulometria bem mais fina que o rejeito, que é descartado justamente por não atender a especificação granulométrica desejada.

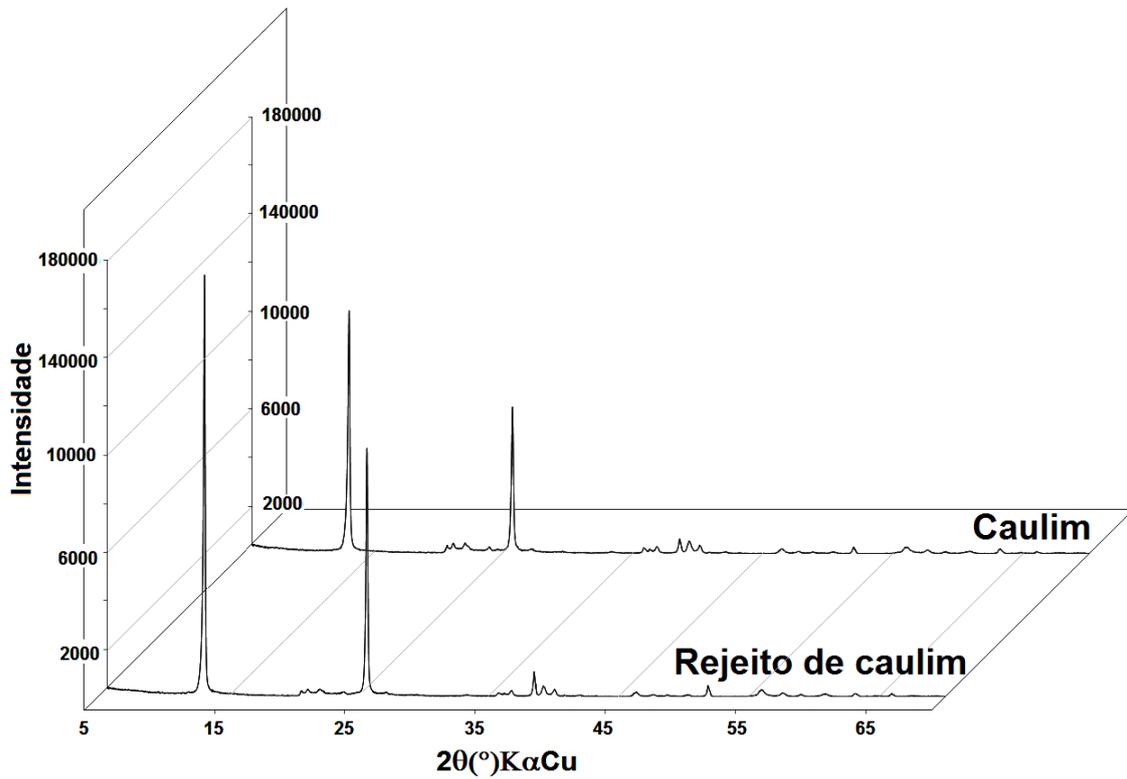


Figura 4.4: Difratogramas do Caulim e do Rejeito de caulim

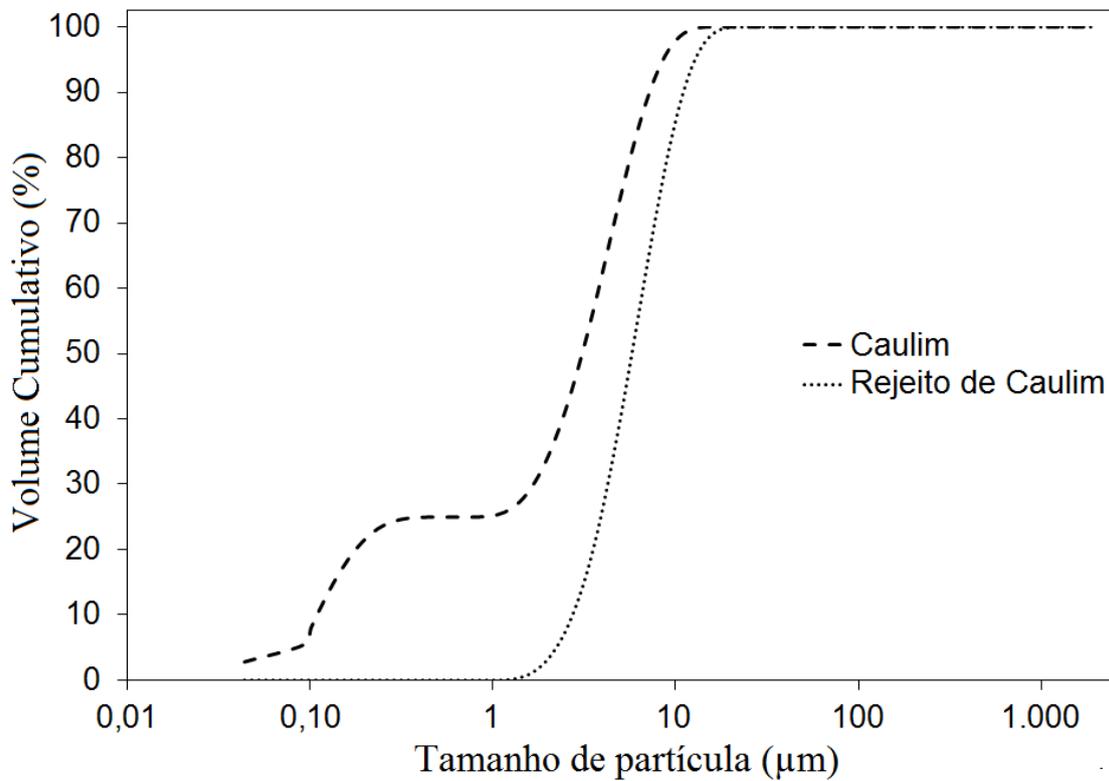


Figura 4.5: Distribuição do tamanho de partícula do Caulim e do Rejeito de caulim.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas dos produtos zeolíticos. Em ambos, zeólita NaA é a fase dominante, em que o $d_{531} = 4,12 \text{ \AA}$ ($21,34^\circ 2\theta$) determina o tipo sódica (zeólita 4A).

O símbolo “+” informa a formação de uma pequena quantidade de sodalita (Ding *et al.*, 2010).

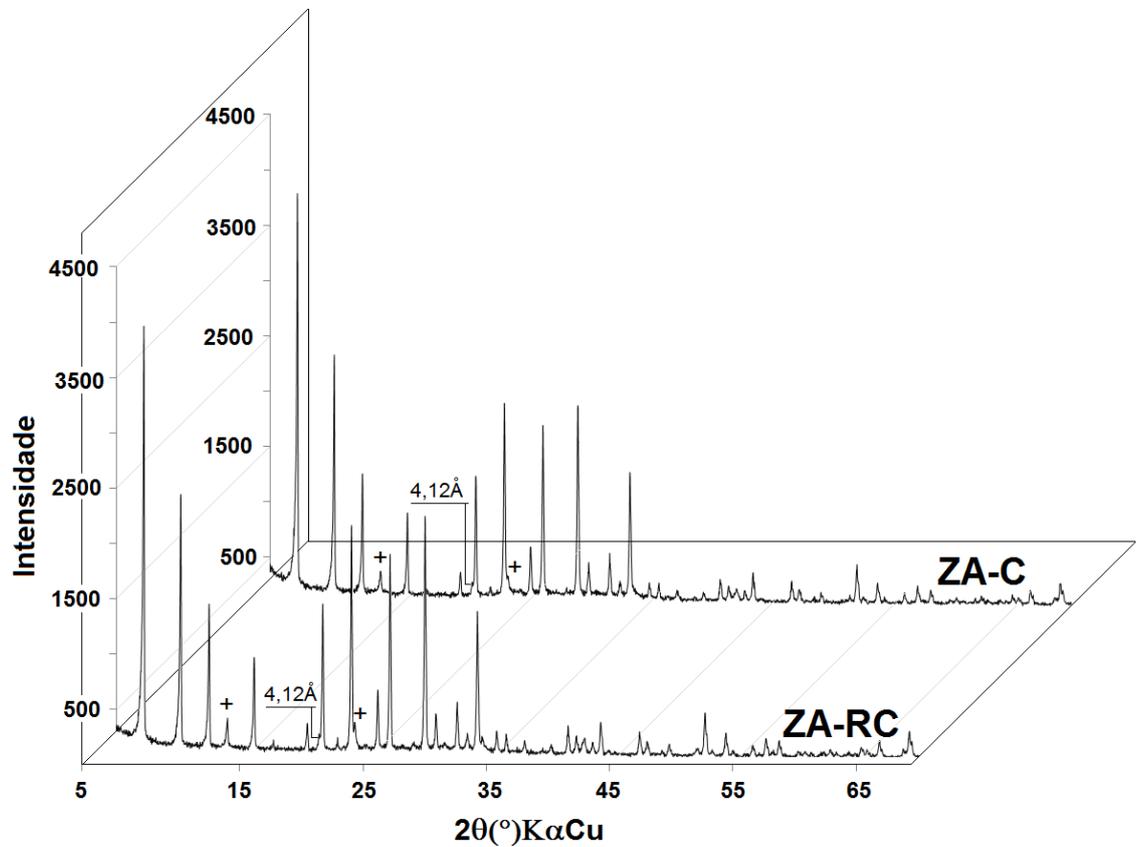


Figura 4.6: Difractogramas dos produtos zeolíticos ZA-C e ZA-RC; (+) sodalita

Tabela 4.5: Composição química dos materiais caulínicos e zeólitas derivadas

Constituintes (%)	Caulim	Rejeito de caulim	ZA-C	ZA-RC
SiO ₂	45,21	46,13	34,63	33,30
Al ₂ O ₃	39,14	38,97	29,57	27,65
Fe ₂ O ₃	0,64	0,57	0,34	0,39
TiO ₂	0,41	0,3	0,21	0,18
Na ₂ O	0,32	-	17,52	20,02
K ₂ O	<0,1	<0,1	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,11	<0,1	0,03	-
P.F.	14,14	13,99	17,65	18,43

- Abaixo do limite de detecção; P.F. (Perda ao Fogo)

O resultado da análise química (Tabela 4.5) mostra que SiO_2 e Al_2O_3 são os principais constituintes do caulim e do rejeito, com razão Si/Al ~ 1 , típico de caulinita. Os teores de TiO_2 , relativamente baixos, podem estar relacionados ao mineral anatásio comum nos caulins da região Amazônica (Carneiro *et al.*, 2003; Barata *et al.*, 2005; Barata *et al.*, 2012), mas que não foi detectado no DRX devido a sua baixa concentração, abaixo do limite de detecção. Ainda na Tabela 4.5, acompanha-se, também, a obtenção de zeólita NaA, pelo aumento considerável nos teores de Na_2O . Os teores de impurezas não somam 1 %.

4.2.3.2 Pigmentos Zeolíticos

Com base nas observações visuais e classificação Munsell (Tabela 4.6), verificou-se que somente um pigmento dentre os seis produzidos foi de cor azul, o restante foi de cor verde em variados tons. A granulometria do material zeolítico, a qual esteve relacionada ao material caulínico de partida, foi o fator mais determinante na cor e tonalidade dos pigmentos sintetizados, até mais do que a razão enxofre/ Na_2CO_3 .

O material de partida de granulometria mais fina proporcionou pigmentos verdes com tons mais claros (P1-C e P2-C) em comparação àqueles produzidos com material de granulometria mais grossa (P1-RC e P2-RC), usando as mesmas razões enxofre/ Na_2CO_3 (R1 e R2) para as mesmas quantidades de zeólita, ZA-C e ZA-RC, respectivamente. Somente com a razão R3 (enxofre $>$ Na_2CO_3) e com o material de partida mais grosso foi possível obter o pigmento tipo ultramar azul, revelando a forte influência do tamanho de partícula na conquista da cor do pigmento.

Ambos os fatores, granulometria e razão enxofre/ Na_2CO_3 , influenciam no tipo e quantidade dos cromóforos S_3^- , S_2^- e/ou S_6^{2-} , o que diz muito sobre a cor e tonalidade do pigmento (Booth *et al.*, 2003). Assim, os tipos, quantidades e interações dos cromóforos com a estrutura da zeólita podem ser discutidos, com base nos resultados de Microscopia ótica, Raman, DRX e FRX, vide a seguir.

Tabela 4.6: Classificação dos pigmentos segundo o sistema de cor de Munsell

Amostra	P1-C	P2-C	P3-C	P1-RC	P2-RC	P3-RC
Cor	Verde claro	Verde oliva	Verde claro	Verde escuro	Verde claro	Azul
Classificação Munsell	7,5GY 4/6	5Y 6/3	10GY 5/6	10G 3/4	10GY 5/4	7,5BG 4/8
Pigmento zeolítico						

Nas fotomicrografias (Figura 4.7) é observada a mistura de no mínimo quatro cores principais: branco, amarelo, azul e verde; as quais podem estar relacionadas com:

- (a) Branco – ao material de partida não reagido;
- (b) Amarelo - à presença de enxofre elementar não reagido, ou cromóforos S_2^- e S_6^{2-} formados;
- (c) Azul - à presença do cromóforo S_3^- ;
- (d) Verde - a mistura de cromóforos azuis e amarelos.

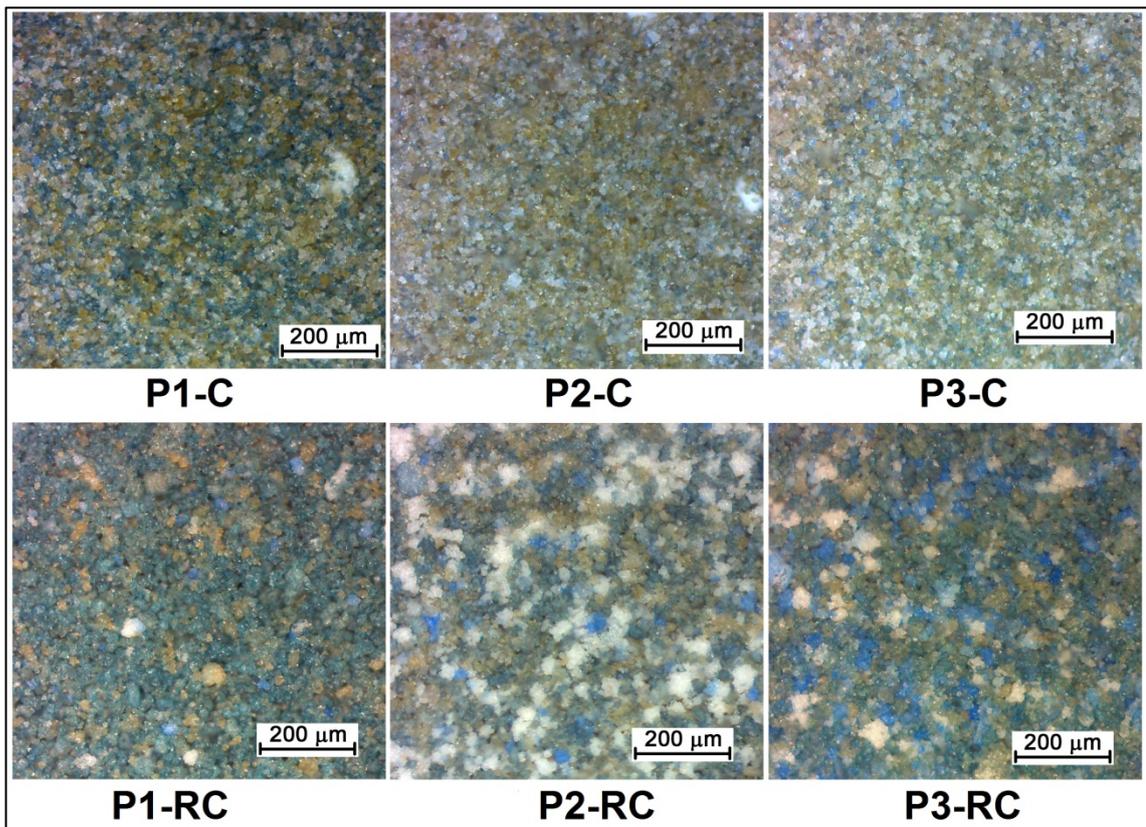


Figura 4.7: Fotomicrografias dos grãos sintéticos de pigmentos zeolíticos.

A partir de microanálise Raman para cada cor observada na microscopia ótica, identificou-se o que será reportado a seguir. Vale ressaltar que somente os espectros dos pigmentos P1-C e P1-RC serão mostrados, pois observou-se similaridades espectrais dos pigmentos derivados da mesma matriz zeolítica; ou seja, o que será exposto para esse par vale para os demais.

Nos grãos azuis (Figura 4.8) identificou-se os principais modos de estiramento atribuídos a S_3^- , 550 cm^{-1} (ν_1) e 260 cm^{-1} (ν_2), e também a banda 590 cm^{-1} , que corresponde ao modo de estiramento antissimétrico (ν_3) (Ledé *et al.*, 2007; Gobeltz *et al.*, 2011).

Verificou-se que a razão de intensidade da banda 550/144 cm^{-1} no pigmento P1-C é cerca de três vezes menor que em P1-RC, pigmentos verdes com tonalidade de P1-C mais clara que P1-RC. Essas mesmas observações foram feitas para o par P2-C e P2-RC, a razão de intensidade de P2-C foi duas vezes menor e também a mesma diferença de razão de intensidade entre as mesmas bandas para o par P3-C e P3-RC; sendo que, o pigmento P3-RC já revelava a presença de grande quantidade de cromóforo S_3^- pela predominância de grãos azuis na fotomicrografia (Figura 4.7), não só com relação ao P3-C, mas dentre todos os pigmentos sintetizados, mostrando que não só a condição R3 (enxofre > Na_2CO_3) favorece a formação de S_3^- , mas principalmente a granulometria da zeólita.

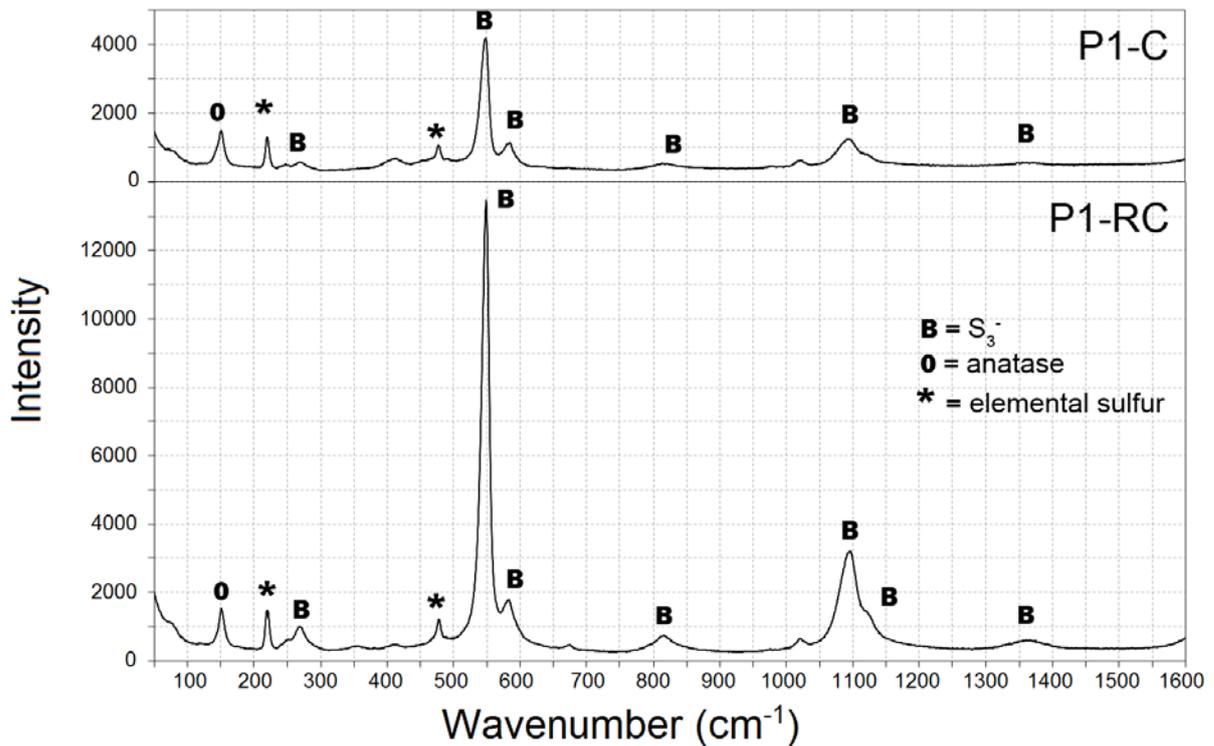


Figura 4.8: espectros Raman de grãos azuis dos pigmentos P1-C e P1-RC.

Os espectros para pontos brancos (Figura 4.9) apontam a presença de zeólita NaA, com bandas em 392, 490 e 635 cm^{-1} , que são frequentemente obscurecidas devido a fluorescência e por isso apresentam baixa intensidade, principalmente para o material mais fino (Gerrits *et al.*, 1997). A banda em 144 cm^{-1} é atribuída ao anatásio, que por ser um ótimo espalhador, mesmo em baixíssimas concentrações apresenta intensidade elevada (Murad and Köster, 1999). Além destas, bandas relacionadas ao enxofre elementar, e aos cromóforos S_6^{2-} e S_3^- , também estão presentes.

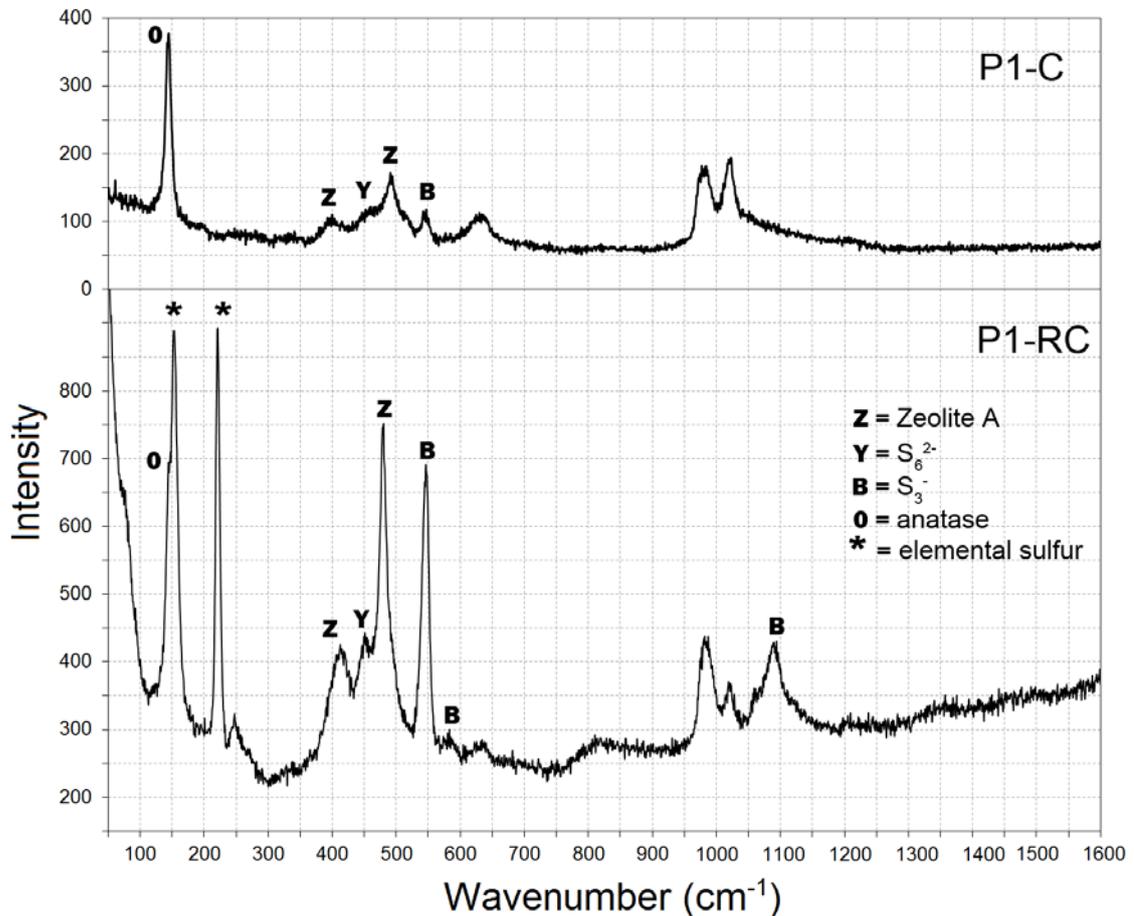


Figura 4.9: espectros Raman de grãos brancos dos pigmentos P1-C e P1-RC.

A cor amarela em pigmentos zeolíticos é atribuída a três agentes principais: S₂⁻ (Kowalak e Jankowska, 2003), enxofre elementar (Loera et al., 2006) e S₆²⁻ (Gobeltz et al., 2011). Nos espectros dos grãos amarelos (Figura 4.10), observa-se a banda ~ 580 cm⁻¹, normalmente relacionada ao modo de estiramento ν de S₂⁻, que deveria ser confirmado pela banda em 1160 cm⁻¹(2 ν), a qual não está presente. As principais bandas características de enxofre elementar, em 153, 219 e 473 cm⁻¹, também não foram detectadas. Finalmente, em 810 cm⁻¹ ocorre à banda sobreposta dos três primeiros harmônicos dos estiramentos 406, 446 e 493 cm⁻¹, que indicam a presença de S₆²⁻, o revelando como o agente causador da cor amarela.

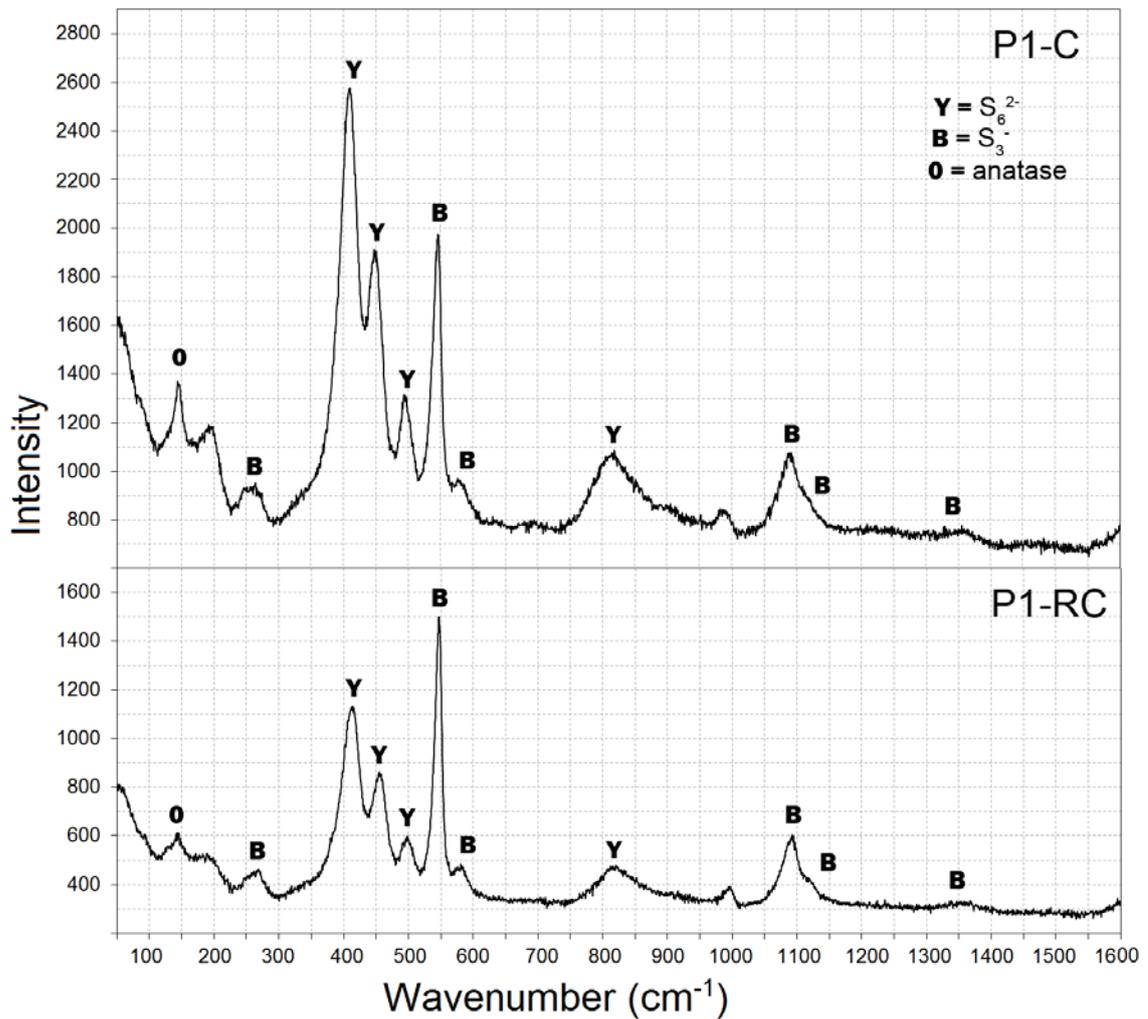


Figura 4.10: espectros Raman dos grãos amarelos dos pigmentos P1-C e P1-RC.

Nos grãos verdes (Figura 4.11) têm-se os cromóforos S_6^{2-} e S_3^- com as intensidades de S_3^- sempre maiores que S_6^{2-} , em todos os pigmentos. No entanto, para os pigmentos zeolíticos derivados do caulim, a razão entre as bandas 550 e 473 cm⁻¹ foi sempre menor do que para as amostras derivadas de rejeito de caulim, o que justifica as tonalidades sempre mais claras para aqueles devido menor teor de S_3^- nessas amostras. Então, pode se dizer que devido à granulometria mais fina, a espécie S_6^{2-} se mostrou mais estável que a espécie S_3^- nos pigmentos derivados de ZA-C, na temperatura de 550 °C e desta até o resfriamento. E que a espécie precursora S_5^{2-} deve ter se dissociado preferencialmente em S_6^{2-} e S_4^{2-} , que logo difundiram para o interior da zeólita sem que houvesse a etapa sucessiva de dissociação para formar o cromóforo azul S_3^- (Steudel, 2003); por isso os pigmentos derivados de ZA-C apresentaram tons mais claros que os derivados de ZA-RC, devido a menor produção de cromóforos azuis.

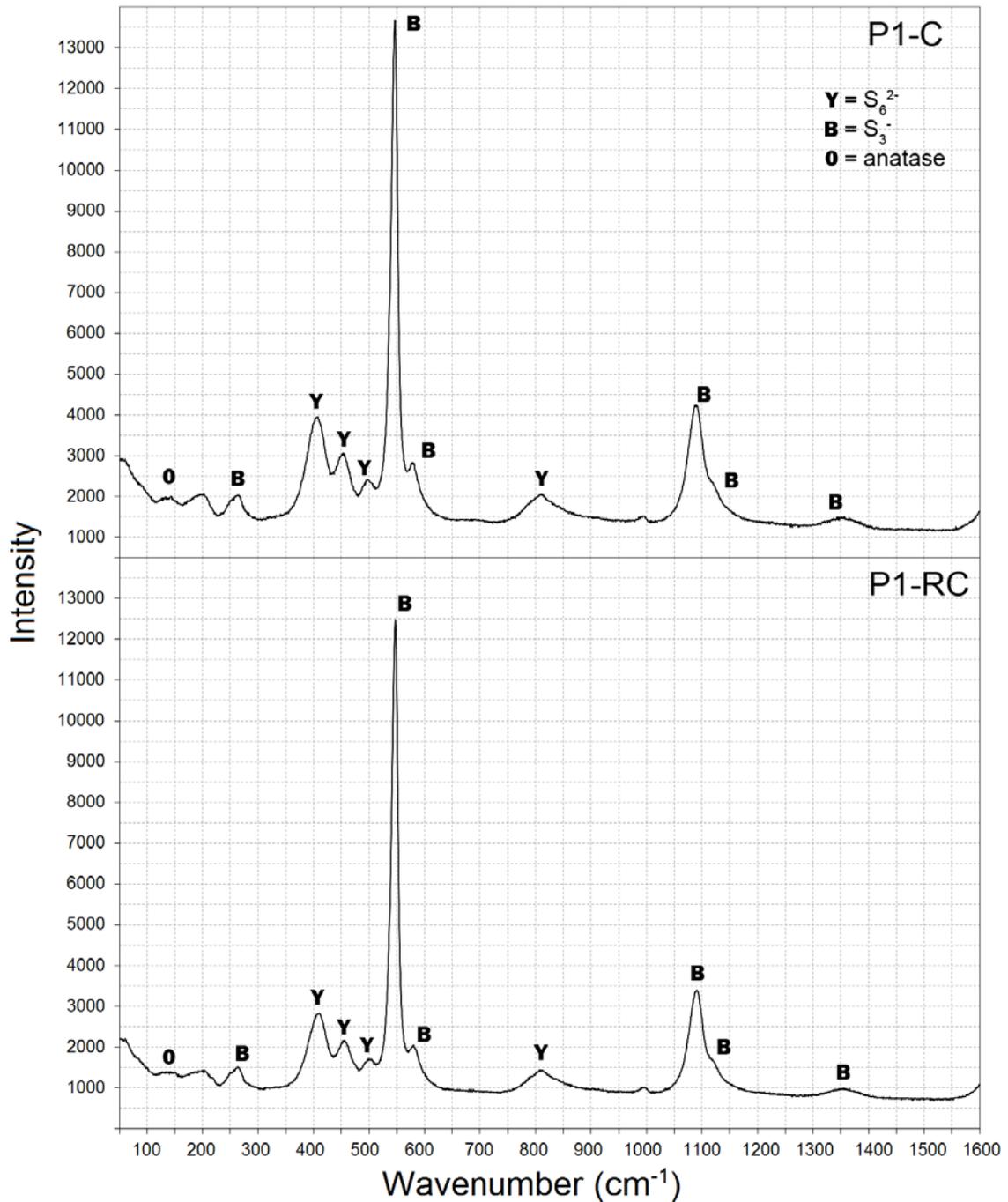


Figura 4.11: espectros Raman dos grãos verdes dos pigmentos P1-C e P1-RC.

Comparando os padrões difratométricos das zeólitas com seus pigmentos derivados (Figuras 4.12 e 4.13), observa-se que a estrutura LTA da zeólita é mantida, mas algumas mudanças, com respeito à diminuição de intensidades e deslocamentos de picos para a esquerda do eixo 2θ , principalmente na região de $25-28^\circ$, ocorrem.

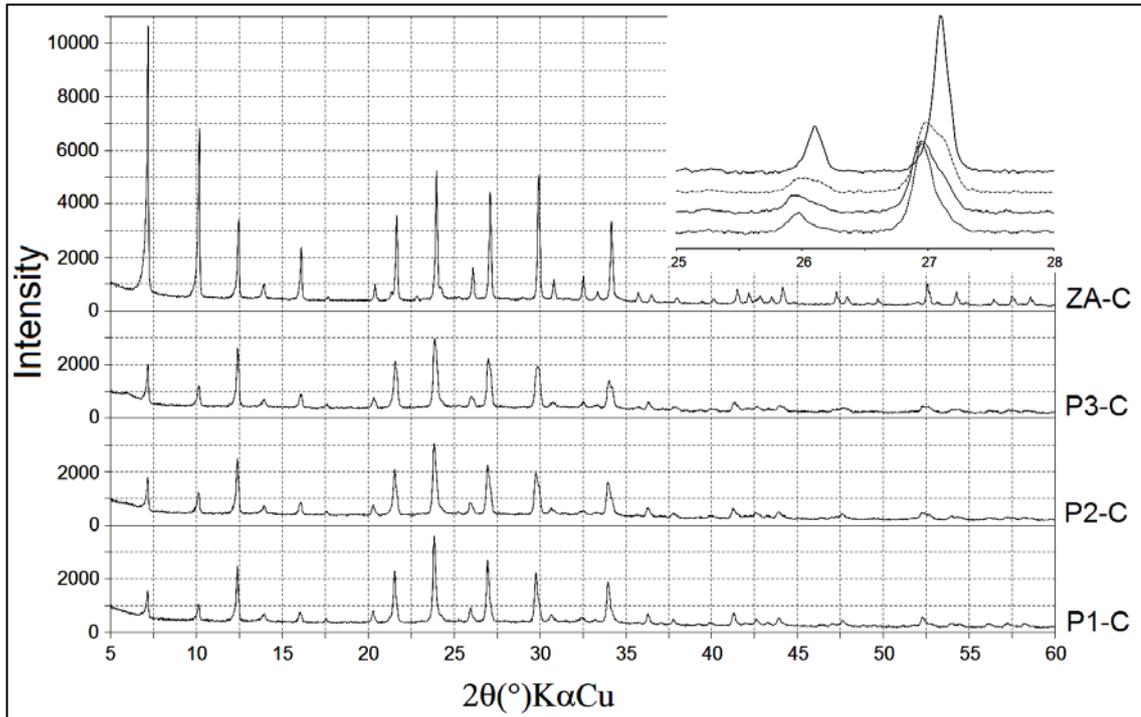


Figura 4.12: Difratomogramas dos pigmentos obtidos a partir de zeólita NaA derivada de caulim

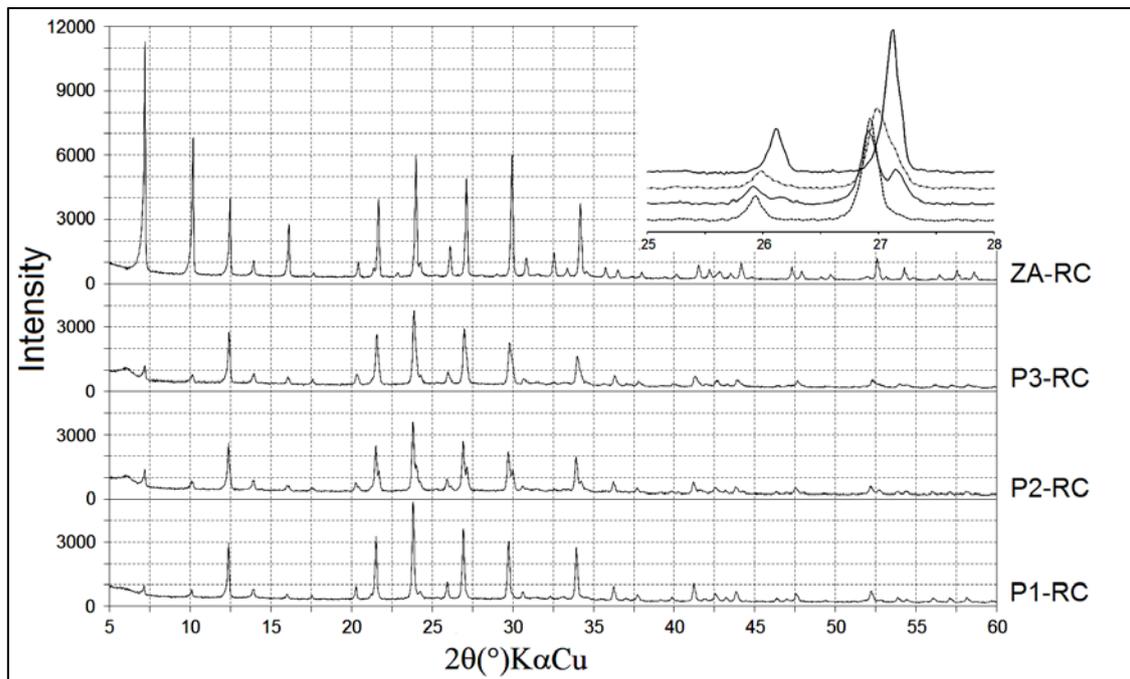


Figura 4.13: Difratomogramas dos pigmentos obtidos a partir de zeólita NaA derivada de rejeito de caulim

O efeito da calcinação no padrão difratométrico da zeólita é analisado com a amostra calcinada sem enxofre e Na_2CO_3 , difratogramas ZA-C-CAL e ZA-RC-CAL da Figura 4.14, os quais mantêm todas as posições dos picos com redução de 12 a 18 % das intensidades, certamente provocada pela desidratação. Dessa maneira, fica claro que os deslocamentos na

região de $25-28^\circ 2\theta$ deve-se a inserção dos polissulfetos cromóforos nos poros e canais da zeólita, alteração que pode nos ajudar a entender os pigmentos produzidos.

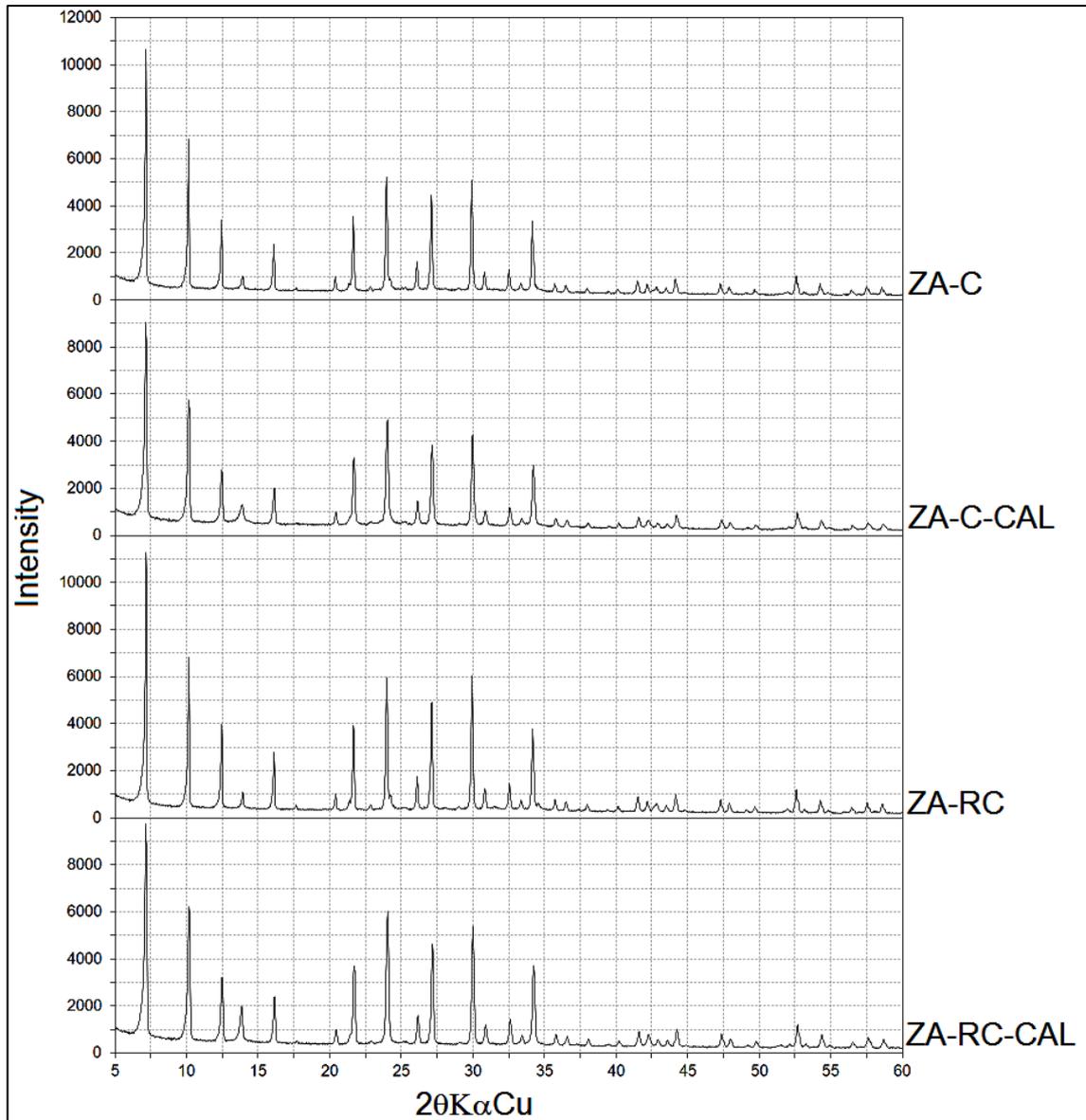


Figura 4.14: Difratogramas dos produtos zeolíticos calcinados a 550°C sem a de aditivos

O pico $\sim 27^\circ 2\theta$ (Figuras 4.12 e 4.13) aparentemente único no material de partida, passa a ser um pico duplo no pigmento, o que evidencia uma mistura de “fases”, isto é, a mistura dos cromóforos S_3^- e S_6^{2-} . A forma desse pico duplo nas duas séries estudadas (-C e -RC) reforça as diferenças estruturais e/ou composicionais entre os pigmentos derivados de zeólitas com granulometria diferentes, o que revela mais uma vez, a forte influencia dessa característica física na cor e tonalidade do pigmento.

O surgimento de uma nova reflexão $\sim 5,5^\circ 2\theta$, em quase todos os pigmentos, e ainda, mais intensa nos pigmentos derivados da zeólita mais grossa, deve estar relacionado a inserção do cromóforo S_3^- responsável pela cor azul. Por fim, nenhuma mudança foi observada nos picos da sodalita (Kowalak e Jankowska, 2003; Kowalak et al., 2004a; Loera et al., 2006).

A formação e inserção dos polissulfetos de sódio cromóforos na zeólita podem ser acompanhadas pelo aumento do teor de sódio e a presença elevada de enxofre na composição química dos pigmentos (Tabela 4.7), a qual confirma os resultados anteriormente discutidos. Vale ressaltar que após o processo de pigmentação, a razão Si/Al permanecem ~ 1 .

Tabela 4.7: Composição química dos pigmentos

Constituintes (%)	ZA-C	ZA-RC	P1-C	P1-RC	P2-C	P2-RC	P3-C	P3-RC
SiO ₂	34,63	33,55	26,3	22,69	27,28	25,61	27	23,10
Al ₂ O ₃	29,57	28,13	22,66	19,58	22,96	21,96	23,11	19,88
SO ₃	-	-	19,22	23,71	14,93	18,41	15,03	22,07
Fe ₂ O ₃	0,34	0,3	0,28	0,19	0,23	0,234	0,23	0,205
TiO ₂	0,21	0,14	0,17	0,11	0,13	0,141	0,2	0,143
Na ₂ O	17,52	19,38	22,09	22,47	21,82	23,14	20,69	21,36
K ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CaO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1	-	-	-	-	-	-	-
PF	17,65	18,43	9,21	11,19	12,57	10,43	13,69	13,16

4.2.4 Conclusão

O aproveitamento de rejeito de caulim na produção de pigmentos zeolíticos parece ser uma boa proposta de produção sustentável, pois, pigmentos tipo ultramar foram obtidos com variações de cor e tonalidade até mais interessantes do que aqueles obtidos por um caulim processado. Graças, a uma granulometria mais grosseira, característica física que se mostrou fortemente influenciadora na conquista da cor e tonalidade dos pigmentos produzidos.

Para as condições físico-químicas adotadas, a cor azul só foi conseguida com o rejeito de caulim, assim como, o ton de verde escuro; usando as mesmas quantidades de reagentes usadas para o caulim processado.

Com a análise de Raman foi possível determinar que o cromóforo S_6^{2-} foi o responsável pela cor amarela, e o S_3^- pela cor azul, e que a mistura dos dois resultou na cor verde, que predominou nesse trabalho. Sendo que, zeólita com granulometria mais fina favorece a formação de S_6^{2-} , enquanto que, zeólita com granulometria mais grossa favorece a formação de S_3^- . Além disso, a proporção 2:1 de enxofre/ Na_2CO_3 também favorece a formação de S_3^- .

Referências

- Alkan, M., Hopa, Ç., Yilmaz, Z., Güler, H., 2005. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 86, 176-184.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker: New York.
- Barata, M. S., Angélica, R. S., Pollmann, H., Costa, M. L., 2005. The use of wastes derived from kaolin processing industries as a pozzolanic material for high-performance mortar and concretes. *European Journal of Mineralogy*. 17, 10-10.
- Barata, M. S., Angélica, R. S., 2012. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima. *Cerâmica*. 58, 36-42.
- Bieseki, L., Penha, F. G., Pergher, S. B. C., 2012. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicone and aluminum source and its application in adsorption and pigment formulation. *Materials Research*. ahead of print.
- Booth, D. G., Dann, S. E., Weller, M. T., 2003. The effect of the cation composition on the synthesis and properties of ultramarine blue. *Dyes and Pigments*. 58, 73-82.
- Borgstedt, E. V. R., Sherry, H. S., Slobogin, J. P., 1997. Ion-exchange behavior of zeolite NaA and maximum aluminum zeolite NaP. *Progress in Zeolite and Microporous Materials*. 105, 1659-1666.
- Breck, D. W., 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use*. Wiley: New York.
- Carneiro, B. S., Angélica, R. S., Scheller, T., De Castro, E. A. S., Neves, R. F., 2003. *Cerâmica*. 49, 273-244.
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., Filipan, T., 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res*. 31, 1379-1382.

- Ding, L., Yang, H., Rahimi, P., Omotoso, O., Friesen, W., Fairbridge, C., Shi, Y., Ng S., 2010. Solid Transformation of zeolite NaA to sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 130, 303-308.
- Dyer, A., 2005. Ion-exchange properties of zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 157, 181-204.
- Gerrits, P. P. K., Vos, D. E. D., Feijen, E. J. P., Jacobs, P. A., 1997. Raman spectroscopy on zeolites. *Microporous Materials*. 8, 3-17.
- Gobeltz, N., Demortier, A., Lelieur, J. P., 1998a. Identification of the Products of the Reaction between Sulfur and Sodium Carbonate. *Inorg. Chem.* 37, 136-138.
- Gobeltz, N., Demotier, A., Lelieur, J. P., Duhayon, C., 1998b. Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 2257-2260.
- Gobeltz, N., Ledé, B., Raulin, K., Demortier, A., Lelieur, J. P., 2011. Synthesis of yellow and green pigments of zeolite LTA structure: Identification of their chromophores. *Microporous and Mesoporous*. 141, 214-221.
- Heller-Kallai, L., Lapides, I., 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH – comparison of different samples (part 1). *Applied Clay Science*. 35, 99-107.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4^a and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. B127, 89-101.
- Ishikawa, A., Sakurazawa, Y., Shindo, J., Shimada, M., Ishimaru, T., Ishikawa, S., Sasane, A., 2005. Phase separation in hydrated LTA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 78, 169-180.
- Jankowska, A., Kowalak, S., 2008. Synthesis of ultramarine analogs from erionite. *Microporous and mesoporous materials*. 110, 570-578.
- Jamil, T. S., Ibrahim, H. S., El-Maksound, I. H. A., El-Wakeel, S. T., 2010. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. *Desalination*. 258, 34-40.
- Kowalak, S., Pawłowska, M., Miluśka, M., Stróżyk, M., Kania, J., Przystajko, W., 1995. Synthesis of ultramarine from synthetic molecular sieves. *Colloids and Surface*. 101, 179-185.
- Kowalak, S., Wróbel, M., Gołębnik, N., Jankowska, A., Turkot, B., 1999. Zeolite matrices for pigments. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 125, 753-760.
- Kowalak, S., Jankowska, A., 2003. . Application of zeolites as matrices for pigments. *Microporous and Mesoporous Material*. 61, 213-222.

- Kowalak, S., Jankowska, A., Łączkowska, S., 2004a. Preparation of various color ultramarine from zeolite A under environment-friendly conditions. *Catalysis Today*. 90, 167-172.
- Kowalak, S., Jankowska, A. and Łączkowska, S., 2004b. Color modification of ultramarine analogs prepared from zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 154, 1633-1640.
- Kowalak, S., Jankowska, A., Łączkowska, S., 2005. Influence of cations on color and structure of ultramarine prepared from zeolite A. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 158, 215-222.
- Lapides, I., Heller-Kallai, L., 2007. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica – comparison of different samples (part 2). *Applied Clay Science*. 35, 94-98.
- Ledé, B., Demortier, A., Gobeltz, N., Lelieur, J. P., Picquenard, E., Duhayon, C., 2007. Observation of the ν_3 Raman band of S_3^- inserted into sodalite cages. *Journal of Raman Spectroscopy*. 38, 1461-1468.
- Loera, S., Ibarra, I. A., Laguna, H., Lima E., Bosch, P., Lara, V., Haro-Poniatowski, E., 2006. Colored Sodalite and A Zeolites. *Ind. Eng. Chem*. 45, 9195-9200.
- Maia, A. A. B., Saldanha, E., Angélica, R. S., Souza, C. A. G., Neves, R. F., 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*. 53, 319-324.
- Maia, A. A. B., Angélica, R. S., Neves, R. F., 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*. 54, 345-350.
- Mártires, R. A. C., 2010. Sumário Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM.
- Murad, E., Köster, H. M., 1999. Determination of the Ti speciation in comercial kaolins by Raman spectroscopy. *Clay Minerals*. 34, 479-485.
- Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*. 33, 579-583.
- Qin, C., Wang, R., Ma, W., 2010a. Characteristics of calcium adsorption by Ca-Selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH. *Chemical Engineering journal*. 156, 540-545.
- Qin, C., Wang, R., Ma, W., 2010b. Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite. *Desalination*. 259, 156-160.
- Rakoczy, R. A., Traa, Y., 2003. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*. 60, 69-78.
- Rigo, R. T., Pergher, S. B. C., Petkowicz, D. I., Santos, J. H. Z., 2009. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*. 32, 21-25.

- Ríos, C. A., Williams, C. D., Fullen, M. A., 2009. *Applied Clay Science*. 2009. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. 42, 446-454.
- Serry, H. S., Walton, H. F., 1967. The ion-exchange properties of zeolites. II. Ion exchange in the synthetic zeolite Linde 4-A. *The Journal of Physical Chemistry*. 71, 1457-1465.
- Steufel, R., 2003. *Elemental-Sulfur-und-Sulfur-Rich-Compounds-II*. Springer: Berlin.
- Tarling, S. E., Barnes, P., Klinowski, J., 1988. The structure and Si, Al distribution of the ultramarines. *Acta Crystallographica*. B44, 128-135.
- Varela-Gondía, F. J., Berenguer-Murcia, A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., 2011. Zeolite A/carbono membranes for H₂ purification from a simulated gas reformer mixture. *Journal of Membrane Science*. 378, 407-414.
- Zhao, Y., Zhang, B., Zhang, X., Wang, J., Liu, J., Chen, R., 2010. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*. 178, 658-664.

CAPITULO – 5

CONCLUSÕES

A síntese de pigmentos ultramar apresentou mais uma possibilidade de aplicação para zeólita A derivada de rejeito de caulim, foi possível obter a cor azul com as condições reacionais adotadas. Além disso, foi possível obter a cor verde em diferentes tonalidades, o que se torna bem atrativo para utilização desses pigmentos. Foi possível sintetizar tais pigmentos em condições reacionais menos severas do que aquelas apresentadas na literatura, com razão fixa entre S/Na_2CO_3 e proporção entre esses aditivos e zeólita A igual a 20% já foi possível obter a cor azul clara.

O emprego de diferentes razões entre S/Na_2CO_3 proporcionou aumento na intensidade da cor dos pigmentos ultramar e adotando diferentes taxas de resfriamento dos produtos após calcinação possibilitam mudança da cor obtida. Tais características são relevantes para a produção dos pigmentos, pois aumenta a possibilidade de aplicação desses produtos.

A variação da cor e da tonalidade dos pigmentos também pode ser obtida ao utilizar matrizes zeolíticas com diferentes granulometrias. Os pigmentos zeolíticos derivados de rejeito de caulim (granulometria mais grosseira) apresentaram variações de cor (azul e verde) e tonalidade (claras e escuras) mais destacadas quando comparadas com os pigmentos derivados de caulim processado (granulometria mais fina). As mesmas condições reacionais adotadas para as duas matrizes zeolíticas diferentes proporcionaram tonalidades e cores diferentes para os produtos, mostrando que a granulometria exerce forte influência no produto final.

A partir dos resultados de difração de raios-X foi confirmado que as condições reacionais adotadas não proporcionaram mudança da estrutura cristalina tipo LTA da zeólita A para o tipo SOD como normalmente é observado na literatura. Com a análise dos resultados da espectroscopia Raman foi possível determinar as espécies de enxofre responsáveis pelas diferentes cores e tonalidades obtidas. Sendo, o cromóforo S_6^{2-} responsável pela cor amarela, o S_3^- pela cor azul e a mistura dos dois responsáveis pela cor verde.

Por fim, vale destacar a importância desse estudo na busca por mais uma proposta de utilizar os rejeitos de caulim da Amazônia, aproveitamento esse que parece ser uma boa proposta de produção sustentável para os pigmentos zeolíticos.

REFERÊNCIAS

- Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz Z., Guler, H. 2005. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**: 176–184.
- Arieli, D. Vaughan D. E. W., Goldfarb, D. 2004. New synthesis and insight into the structure of blue ultramarine pigments. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 5776-5788.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12694: 1992. *Especificação de cores de acordo com o sistema de notação Munsell*.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A.; Dutta, P. K. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc – New York.
- Baerlocher, C., Meier, W. M., Olson, D. H. 2001. Atlas of zeolite framework types. Elsevier.
- Barata, M. S. 1998. **Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. 164f. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Tese de mestrado). 1998.
- Bieseki, L., Penha, F. G., Pergher, S. B. C. 2012. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicone and aluminum source and its application in adsorption and pigment formulation. *Materials Research*. ahead of print.
- Booth, D. G., Dann, S. E., Weller, M. T. 2003. The effect of the cation composition on the synthesis and properties of ultramarine blue. *Dyes and Pigments*, **58**: 73-82.
- Borgstedt, E. V. R., Sherry, H. S. & Slobogin, J. P. 1997. Studies in Surface Science and Catalysis. *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, **105**: 1659-1666.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2010. *Economia Mineral do Pará*. Brasília: Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 11/07/2011.
- Breck, D. W. 1974. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use. Wiley: New York.
- Coelho, A. C. V., SANTOS, P. S. 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*. **30**: 146 – 152.
- COLOR HANDBOOK. 2013. *Munsell Color System*. Disponível em: <<http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=munsell>>. Acesso em Jan. de 2013.
- Faria, D. L. A. , Puglieri, T. S. 2011. Um exemplo de aplicação da microscopia Raman na autenticação de obras de arte. *Química Nova*, **34**: 1323-1327.

- Flores, S. M. P. 2000. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica de sílica de baixa granulometria.** 210 f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2000.
- Giannetto, G. P., Montes, A. R. & Rodríguez, G. F. 2000. Características, propiedades y aplicaciones industriales, Innovación tecnológica, Caracas.
- Gobeltz, N., Demortier, A., Lelieur, J. P. 1998a. Identification of the Products of the Reaction between Sulfur and Sodium Carbonate. *Inorg. Chem*, **37**: 136-138.
- Gobeltz, N., Demotier, A., Lelieur, J. P., Duhayon, C. 1998b. Encapsulation of the chromophores into the sodalite structure during the synthesis of the blue ultramarine pigment. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**: 2257-2260.
- Gobeltz, N., Ledé, B., Raulin, K., Demortier, A., Lelieur, J. P. 2011. Synthesis of yellow and green pigments of zeolite LTA structure: Identification of their chromophores. *Microporous and Mesoporous*, **141**: 214-221.
- Grande, C. A.; Gicola, C.; Rodrigues, A. E. 2002. Adsorption of propane and propylene in pellets and crystals of 5A zeolite. *Industrial e Engineering Chemistry Research*. **41**: 85 – 92.
- Heller-Kallai, L., Lapides, I. 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH – comparison of different samples (part 1). *Applied Clay Science*, **35**: 99-107.
- Hoffmann, S. K., Goslar, J., Lijewski, S., Olejniczak, I., Jankowska, A., Werbinska, A., Kowalak, S. 2010. Sulfur pigments synthesized from zeolite LTA under vacuum and in air. XRD and spectroscopic (UV-vis, FTIR, Raman, ESR, ESE) characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**: 8192-8199.
- Ishikawa, A., Sakurazawa, Y., Shindo, J., Shimada, M., Ishimaru, T., Ishikawa, S., Sasane, A. 2005. Phase separation in hydrated LTA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. **78**: 169-180.
- IZA – SC. 2010. **DataBase of Zeolite Structures.** International Zeolite Association, 2010.
- Jankowska, A., Kowalak, S. 2008. Synthesis of ultramarine analogs from erionite. *Microporous and mesoporous materials*, **110**: 570-578.
- Kotoh, K.; Takashima, S.; Nakamura, Y. 2009. Molecular-sieving effect of zeolite 3A on adsorption of H₂, HD and D₂. *Fusion Engineering and Design*, **84**: 1108 – 1112.
- Kowalak, S., Pawłowska, M., Miluška, M., Stróżyk, M., Kania, J., Przystajko, W. 1995. Synthesis of ultramarine from synthetic molecular sieves. *Colloids and Surface*, **101**: 179-185.
- Kowalak, S., Stróżyk, M., Pawłowska M., Miluška, M., Kania, J. 1997. Preparation of ultramarine analogs from zeolites. *Progress in Zeolite and Microporous Materials*. **105**: 247-244.

- Kowalak, S., Wróbel, M., Gołębiak, N., Jankowska, A., Turkot, B. 1999. Zeolite matrices for pigments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **125**: 753-760.
- Kowalak, S., Jankowska, A., Laczowska, S. 2005. Influence of cations on color and structure of ultramarine prepared from zeolite A. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **158**: 215-222.
- Lalik, E.; Mirek, R.; Rakoczy, J.; Groszek, A. 2006. Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A. *Catalysis Today*, **114**: 242 – 247.
- Loera, S., Ibarra, I. A., Laguna, H., Lima E., Bosch, P., Lara, V., Haro-Poniatowski, E. 2006. Colored Sodalite and A Zeolites. *Ind. Eng. Chem.*, **45**: 9195-9200.
- Lüers, H., Derr, J., Fischer, R. X. 2012. K and Ca Exchange behavior of zeolite A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **151**: 457-465.
- Luz, A. B.; Damasceno, E. C. 1994. Caulim: Um mineral industrial importante. *Série Tecnologia mineral*. N° 65. ISSN 0103-7382. Cetem-CNPq.
- Maia, A. A. B., Saldanha, E., Angélica, R. S., Souza, C. A. G., Neves, R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319-324.
- Maia, A. A. B., Angélica, R. S., Neves, R. F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345-350.
- Martelli, Marlice Cruz. 2006. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do rio Capim e do rio Jari – Brasil**. 160f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2006.
- Mártires, R. A. C. 2010. Sumário Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM.
- Mazali, I. O. e Alves, O. L. 2009. Estudo por espectroscopia micro-Raman dos mecanismos de separação de fase em vidros fosfatos de metais de transição. *Química Nova*, **32**: 1956-1960.
- Melo, C. R.; Riella, H. G. 2010. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, **56**: 340 – 346.
- Miano, F. 1996 Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. *Colloids and Surfaces*, **110**: 95 – 104.
- Monreval, P. P. N. 2007. **Análise da diferença de cor entre exemplares de cores Munsell**. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- Moraes, M. C. 2008. **Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do Rio Capim**. 82f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2008.

- Spie. Munsell System. Disponível em: <<http://spie.org/x33063.xml>>. Acesso em Jan. de 2013.
- Newsan, J. M. 1986. The zeolite cage structure. *Science*, **231**: IO93- IO99
- Parker, S. C., Greñ W., Slater, B., Lewis, D. W. 2010. Structure os zeolite A (LTA) surfaces and the zeolite A/water interface. *Journal Phys. Chemistry*, **114**: 9739-9747.
- Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, **33**: 579-583.
- Rakoczy, R. A., Traa, Y. 2003. Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**: 69-78.
- Rigo, R. T., Pergher, S. B. C., Petkowicz, D. I., Santos, J. H. Z. 2009. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, **32**: 21-25.
- Saldanha, E. **Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2007.
- Sancho, J. P., Restrepo O. J., García, P., Ayala, J., Fernández, B., Verdeja, L. F. 2008. Ultramarine blue from Asturian “hard” kaolins. *Applied Clay Science*, **41**: 133-142.
- Santos, S. C. A. **Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim: Uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico**. 131f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2011.
- Serry, H. S., Walton, H. F. 1967. The ion-exchange properties of zeolites. II. Ion exchange in the synthetic zeolite Linde 4-A. *The Journal of Physical Chemistry*, **71**: 1457-1465.
- Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. 1997. Sorption and diffusion of n-pentane in pellets of 5A zeolite. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, **36**: 493 – 500.
- Steufel, R. 2003. Elemental-Sulfur-und-Sulfur-Rich-Compounds-II. Springer: Berlin.
- Tarling, S. E., Barnes, P., Klinowski, J. 1988. The structure and Si, Al distribution of the ultramarines. *Acta Crystallographica*, **B44**: 128-135.
- Varela-Gondía, F. J., Berenguer-Murcia, A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. 2011. Zeolite A/carbóno membranes for H₂ purification from a simulated gas reformer mixture. *Journal of Membrane Science*, **378**: 407-414.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J. 2007. Chemistry of Zeolite and Related Porous Materials – Synthesis and Structure. Editora Wiley – Sigapura, p. 19 – 24.
- Zhang, B.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Chen, R. 2010. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, **178**: 658 – 664.

APÊNDICE

APÊNDICE A – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DE ARTIGO

The screenshot shows a web browser window with the address bar displaying `www.cbemat.com.br/resumos/artigo-completo-2.php`. The page content includes a logo for '2012 CBEMa' and a navigation menu with links such as 'Home', 'Avaliação de meus resumos', 'Resumos', 'Co-autores', 'Inscrição', 'Enviar trabalho completo', '(Novo) Enviar artigo Materials Science Fórum', and '(Novo) Enviar artigo Materials Research'. The main heading is 'Submissão de Artigo Materials Research' followed by 'ENCERRADA!'. Below this, there is a 'Formulário de Envio' section with a link to 'Instruções de envio no site' and the text 'Artigos já enviados: 119-0988 (alterado em: 21/11/2012)'. At the bottom of the page, there is a '<< VOLTAR' link. The browser's taskbar at the bottom shows the system tray with the date '11/02/2013' and time '16:28'.