
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PPGQ/UNICENTRO-PR
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

DIENIFER FERNANDA LOPES HORSTH

**ALUMINATOS COLORIDOS OBTIDOS A PARTIR DE DESCARTES DE
ALUMÍNIO METÁLICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GUARAPUAVA – PR
2020

DIENIFER FERNANDA LOPES HORSTH

**ALUMINATOS COLORIDOS OBTIDOS A PARTIR DE DESCARTES DE
ALUMÍNIO METÁLICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^o Dr. Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Prof^a Dr.^a. Mariane Dalpasquale

Guarapuava – PR

2020

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

H819a Horsth, Dienifer Fernanda Lopes
Aluminatos coloridos obtidos a partir de descartes de alumínio metálico /
Dienifer Fernanda Lopes Horsth. -- Guarapuava, 2020.
xiv, 63 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em
Química Aplicada, 2020.

Orientador: Fauze Jacó Anaissi
Coorientadora: Mariane Dalpasquale
Banca examinadora: Eryza Guimarães de Castro, Verônica de Carvalho
Teixeira

Bibliografia

1. Química. 2. Reciclagem. 3. Sustentabilidade. 4. Pigmentos inorgânicos
sintéticos. 5. Colorimetria. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em
Química.

| CDD 542

DIENIFER FERNANDA LOPES HORSTH

**ALUMINATOS COLORIDOS OBTIDOS A PARTIR DE DESCARTES DE
ALUMÍNIO METÁLICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 02 de março de 2020.



Prof.^a. Dr.^a. Eryza Guimarães de Castro - Unicentro



Prof.^a. Dr.^a. Verônica de Carvalho Teixeira - CNPEM



Prof. Dr. Faúze Jacó Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2020

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha família por sempre estar presente me dando apoio e acreditando na minha capacidade. Especialmente a minha mãe Jaqueline por todo o amor, força e incentivo, ao meu irmão Diego e ao meu pai Rubens.

As amigas que fiz no laboratório: Júlia e Jamille que sempre estiveram presentes me dando todo suporte técnico e emocional necessário para o desenvolvimento dessa pesquisa e também pessoal, sempre me ajudando.

Aos grandes amigos que fiz durante a graduação: Gabriela, Márcia, Ketlyn e Wesley pela ajuda, apoio e por todos anos de amizade. A todos os colegas do LabMat pela convivência, troca de experiências, disposição em auxiliar, estímulo e amizade.

À UNICENTRO e todos os envolvidos pelo ensino de qualidade para a minha formação profissional. Aos laboratórios didáticos pelo suporte prestado.

Ao meu orientador prof. Dr. Fauze J. Anaissi que me aceitou como aluna e orientou desde o princípio da iniciação científica, sempre me incentivando na realização do trabalho. A minha co-orientadora Dr^a. Mariane Dalpasquale, pela paciência e suporte necessários para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael Marangoni pelas análises de MEV e EDS. Ao Ms. Silvio H. Gonçalves pelas análises de RAMAN.

Ao Prof. Helton J. Alves por aceitar orientar testes catalíticos realizados na UFPR setor Palotina, que ampliaram as perspectivas futuras de aplicações para os aluminatos obtidos. A Lígia G. Oliveira por ter me acolhido e auxiliado na execução de diversos testes. E a toda a equipe do LABMATER pela recepção, acolhimento e prestatividade.

Ao Prof. Dr. Rafael Marangoni e a Prof Dr^a. Eryza Guimarães de Castro pela participação na banca de qualificação e pelas importantes contribuições para a pesquisa.

A Prof Dr^a. Eryza Guimarães de Castro e a Prof. Dr^a. Verônica de Carvalho Teixeira por aceitarem fazer parte da banca de defesa deste trabalho, a fim de contribuir de forma significativa para sua finalização.

As minhas grandes amigas Andressa, Gabriela, Ketlyn, Julia, Maria e Rosiane, por estarem sempre dispostas a me ouvir e apoiar em todas as situações. Agradeço a Jaqueline pela amizade e parceria na execução de trabalhos no laboratório.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que, de alguma forma, participaram da minha formação profissional e como pessoa, o meu muito obrigado

“Nenhuma grande descoberta foi feita jamais sem um palpite ousado”

Isaac Newton

RESUMO

Neste estudo preparamos aluminatos coloridos utilizando rejeitos de alumínio metálico (lacre de latinha de refrigerante) como precursor para sua aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos. Para isto, foi realizada a digestão ácida (HCl) do metal a fim da obtenção dos íons (alumínio) Al^{3+} . Para a obtenção de pigmentos coloridos, as alíquotas contendo alumínio em solução foram dopadas (10% m/m) com sais de cloreto de metais de transição (Cr, Mn, Fe, Co e Ni), precipitados via controle de pH utilizando base forte (NaOH), e calcinação a 1000 °C. Os pigmentos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman e espectroscopia eletrônica (UV-Vis). Medidas colorimétricas foram realizadas de acordo com o sistema de cores CIEL*a*b*. Os pigmentos após a calcinação apresentaram fases de aluminatos, caracterizadas pela inserção dos íons coloridos na estrutura da matriz branca e um óxido misto de ferro e alumínio, dados que foram corroborados pelos espectros de absorção na região do visível. A colorimetria apresentou como pigmento mais saturado em cor o aluminato de cobalto. Foram obtidos pigmentos em todos os quadrantes colorimétricos, ou seja, de várias cores. Após a dispersão em tinta e aplicação em gesso, os pigmentos demonstraram estabilidade de cor, uma vez que depois de um ano de aplicação nenhuma das amostras apresentou uma variação de cor muito forte. Desta forma, mostrou-se viável a utilização dos aluminatos coloridos provenientes de alumínio metálico reutilizado como pigmentos inorgânicos sintéticos.

Palavras-chave: Reciclagem; Sustentabilidade; Pigmentos inorgânicos sintéticos; Colorimetria.

ABSTRACT

In this study, we prepare colored aluminates using metallic aluminum tailings (soda can seal) as a precursor for its application as synthetic inorganic pigments. For this, the acid digestion (HCl) of the metal was carried out with the purpose to obtain (aluminum) Al^{3+} ions. To obtain colored pigments, aliquots containing aluminum in solution were doped (10% m/m) with transition metal chloride salts (Cr, Mn, Fe, Co and Ni), precipitated by pH control using a strong base (NaOH) and calcination at 1000 °C. The pigments obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy and electronic spectroscopy (UV-Vis). Colorimetric measurements were performed according to the CIEL*a*b* colorimetry system. The pigments after calcination presented aluminate phases, characterized by the insertion of colored ions in the white matrix structure and a mixed iron and aluminum oxide, data that were corroborated by the absorption spectra in the visible region. The colorimetry presented cobalt aluminate as the most saturated pigment in color. Pigments were obtained in all colorimetric quadrants, in other words, in several colors. After dispersion in paint and application in plaster, the pigments showed color stability, since after one year of application none of the samples showed a very strong color variation. In this way, the use of colored aluminates from reused metallic aluminum as synthetic inorganic pigments was shown to be feasible.

Keywords: Recycling; Sustainability; Synthetic inorganic pigments; Colorimetry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMASOBRE SUSTENTABILIDADE.....	3
FIGURA 2 - ÍNDICE DE RECICLAGEM DE LATAS DE ALUMÍNIO PARA BEBIDAS – 2003 A 2017.....	6
FIGURA 3 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS FASES ENCONTRADAS NO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	8
FIGURA 4 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS FASES ENCONTRADAS NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	11
FIGURA 5 - CROMITA.....	12
FIGURA 6 - GALAXITA.....	12
FIGURA 7 - HERCINITA.....	13
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO GRUPO ALUMINATO.....	14
FIGURA 9 - ESPAÇO DE CORES CIEL*a*b*.....	18
FIGURA 10 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS AMOSTRAS.....	25
FIGURA 11 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS AMOSTRAS.....	27
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Cr-Al70 E Cr-Al1000.....	28
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Mn-Al 70 E Mn-Al 1000.....	29
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Fe-Al 70 E Fe-Al 1000.....	29
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Co-Al 70 E Co-Al 1000.....	30
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Ni-Al 70 E Ni-Al 1000.....	31
FIGURA 17 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Al70 E Al1000.....	33
FIGURA 18 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Cr-Al70 E Cr-Al1000.....	34
FIGURA 19 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Mn-Al70 E Mn-Al1000.....	34
FIGURA 20 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Fe-Al70 E Fe-Al1000.....	35
FIGURA 21 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Co-Al70 E Co-Al1000.....	36
FIGURA 22 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Ni-Al70 E Ni-Al1000.....	36
FIGURA 23 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A 70 E 1000 °C.....	37
FIGURA 24 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV- Vis).....	41
FIGURA 25 - CURVAS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL COM ESTIMATIVA DE BAND GAP DAS AMOSTRAS (70 E 1000 °C).....	42
FIGURA 26 - CROMATICIDADE DOS PIGMENTOS NA FORMA DE PÓ.....	45
FIGURA 27 - DISCO DAS CORES.....	46

FIGURA 28 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS TINTAS PIGMENTADAS COM OS ALUMINATOS (1000 °C).....	47
FIGURA 29 - IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS BLOCOS E PLACAS PINTADAS COM AS TINTAS PIGMENTADAS.....	47
FIGURA 30 - CROMATICIDADE DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA BRANCA.....	50
FIGURA 31 - ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-Vis) DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA BRANCA E APLICADOS EM GESSO.....	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NOMENCLATURA DOS MATERIAIS PREPARADOS COM BASE NA COMBINAÇÃO DE METAIS E TEMPERATURA DE TRATAMENTO.....	22
TABELA 2 - AVALIAÇÃO VISUAL DA DIFERENÇA DE COR POR MEIO DO SISTEMA CIE L*a*b*.....	23
TABELA 3 - PORCENTAGEM ATÔMICA DOS ELEMENTOS ANTES E APÓS A PURIFICAÇÃO.....	26
TABELA 4 - RELAÇÃO ESTIMADA DA PROPORÇÃO DOPANTE/ALUMÍNIO.....	27
TABELA 5 - CRISTALINIDADE E ESTIMATIVA DE DIMENSÃO DO CRISTALITO DOS ALUMINATOS.....	32
TABELA 6 - BAND GAP DOS PIGMENTOS.....	43
TABELA 7 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS EM PÓ.....	44
TABELA 8 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA E APLICADOS EM GESSO.....	49
TABELA 9 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS COMPARATIVOS DOS BLOCOS DE GESSO PINTADOS.....	52

LISTA DE EQUAÇÕES

VARIAÇÃO NAS COORDENADAS COLORIMÉTRICAS TOTAIS (ΔE)	22
EQUAÇÃO DE DEBYE-SCHERRER	24
SATURAÇÃO DE COR	44

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%	- Porcentagem
ABAL	- Associação Brasileira de Alumínio
Al70	- Matriz branca seca a 70°C
Al1000	- Óxido de alumínio obtido pela calcinação da matriz branca a 1000°C
Co-Al70	- Amostra dopada com cobalto e seca a 70 °C
Co-Al1000	- Pigmento obtido a partir da combinação de alumínio e cobalto calcinado a 1000 °C
Cr-Al70	- Amostra dopada com cromo e seca a 70 °C
Cr-Al1000	- Pigmento obtido a partir da combinação de alumínio e cromo calcinado a 1000 °C
DRX	- Difractometria de Raios X
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
Fe-Al70	- Amostra dopada com ferro e seca a 70 °C
Fe-Al1000	- Pigmento obtido a partir da combinação de alumínio e ferro calcinado a 1000 °C
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn-Al70	- Amostra dopada com manganês e seca a 70 °C
Mn-Al1000	- Pigmento obtido a partir da combinação de alumínio e manganês calcinado a 1000 °C
Ni-Al70	- Amostra dopada com níquel e seca a 70 °C
Ni-Al1000	- Pigmento obtido a partir da combinação de alumínio e níquel calcinado a 1000 °C
PIS	- Pigmentos Inorgânicos Sintéticos
UV-Vis	- Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 SUSTENTABILIDADE	3
2.2 RECICLAGEM	4
2.2.1 Reciclagem de Alumínio.....	5
2.3 ALUMÍNIO	6
2.4 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al (OH) ₃).....	7
2.5 ÓXIDO DE ALUMÍNIO	10
2.6 MINERAIS COMPOSTOS DE ALUMÍNIO.....	11
2.6.1 Cromita.....	12
2.6.2 Galaxita	12
2.6.3 Hercinita.....	13
2.7 ALUMINATOS	13
2.7.1 Aluminato de Cromo.....	14
2.7.2 Aluminato de Manganês	14
2.7.3 Aluminato de Ferro	15
2.7.4 Aluminato de Cobalto	15
2.7.5 Aluminato de Níquel.....	15
2.8 PIGMENTOS.....	16
2.9 AS CORES	17
3. OBJETIVOS	20
3.1 OBJETIVO GERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 DIGESTÃO ÁCIDA DO ALUMÍNIO METÁLICO	21

4.2	PREPARAÇÃO DO ALUMINATOS.....	21
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	22
4.4	APLICAÇÃO.....	23
4.4.1	Pigmentos.....	23
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	25
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	27
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	33
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	37
5.5	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VÍSEL (UV-Vis).....	40
5.6	COLORIMETRIA (CIEL*a*b*).....	43
5.7	APLICAÇÃO.....	47
5.7.1	Pigmentos.....	47
5.7.1.1	Colorimetria (CIEL*a*b*) dos Pigmentos Aplicados.....	48
5.7.1.2.	Espectroscopia Eletrônica de Reflectância na Região do UV-Vível (UV-Vis).....	50
5.7.1.3	Estabilidade de Cor.....	52
6.	CONCLUSÃO.....	53
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	54
	REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

A produção de alumínio se equivale à soma da produção de todos os outros metais não ferrosos, sendo o metal não ferroso mais consumido no mundo. A diversidade de aplicações desse metal está relacionada com suas propriedades físico-químicas, destacando a resistência à corrosão e alta condutividade elétrica e térmica. Além disso, o alumínio apresenta grande reciclabilidade e mesmo após anos de vida útil, pode ser recuperado sem a perda de suas características fundamentais durante o reaproveitamento e desta forma, pode ser aplicado novamente na indústria para a produção de novos materiais ou como alumínio metálico. [1]

A reciclagem é muito importante para a sustentabilidade, pois constitui o processo de conversão de resíduos em matéria reutilizável, e assim a recuperação de alumínio é um processo que concilia interesses socioeconômicos com a sustentabilidade, pois o procedimento de recuperação é de baixo custo e permite a economia de recursos naturais bem como a diminuição de resíduos dada a capacidade de reciclagem deste metal.

A procura por inovações, tecnologias inéditas e a busca por novas funcionalidades, requer materiais com propriedades versáteis, as quais já não são encontradas em materiais usuais. [2] Nesse sentido, a preparação de novos materiais pode ser dada pela combinação de componentes, apresentando uma alternativa para produção de materiais com propriedades transcendentais às apresentadas por seus componentes individualmente, com diversas funções e uma vasta gama de aplicações.

As condições de preparo e a escolha dos compostos determinam a sua estrutura molecular, morfológica e também as propriedades dos materiais. [2] Assim, a combinação do alumínio recuperado com outros compostos pode gerar materiais com propriedades versáteis e aplicações na óptica, eletrônica, optoeletrônica, catálise, mecânica, como sensores e membranas, [3] e como pigmentos.

Os pigmentos, apesar de geralmente serem substâncias inorgânicas, podem, por outro lado, ser produtos de compostos orgânicos, ou serem obtidos pela combinação de um composto orgânico sendo precipitado sobre um composto inorgânico, como o hidróxido de alumínio. [2]

A preparação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre pelo método sol-gel, com a precipitação de íons alumínio (Al^{3+}) em solução, com a adição de algum reagente que permita o controle do pH durante a precipitação. [4] Tanto a estrutura quanto cristalinidade do hidróxido de alumínio obtido da precipitação, são dependentes da fonte de alumínio utilizada, quanto do

pH da reação. [5] Uma vez que se obtenha o íon alumínio (Al^{3+}) em suspensão, o pH do meio reacional pode proporcionar a formação de espécies diferentes entre si. A faixa de pH em que se obtém o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) varia entre aproximadamente 5 e 11. [6] Nesse sentido, variando o pH dentro da faixa de precipitação o hidróxido de alumínio obtido pode apresentar fases distintas e com características específicas que influenciam diretamente em sua aplicação.

Pela grande demanda de pigmentos inorgânicos como base para proteção ambiental ou embelezamento, e com objetivo de utilizar materiais ambientalmente corretos, foi proposto nesse trabalho o estudo das propriedades obtidas nos aluminatos coloridos preparados à base de alumínio metálico proveniente de resíduos sólidos descartados pelos consumidores, com propósito da sua aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos.

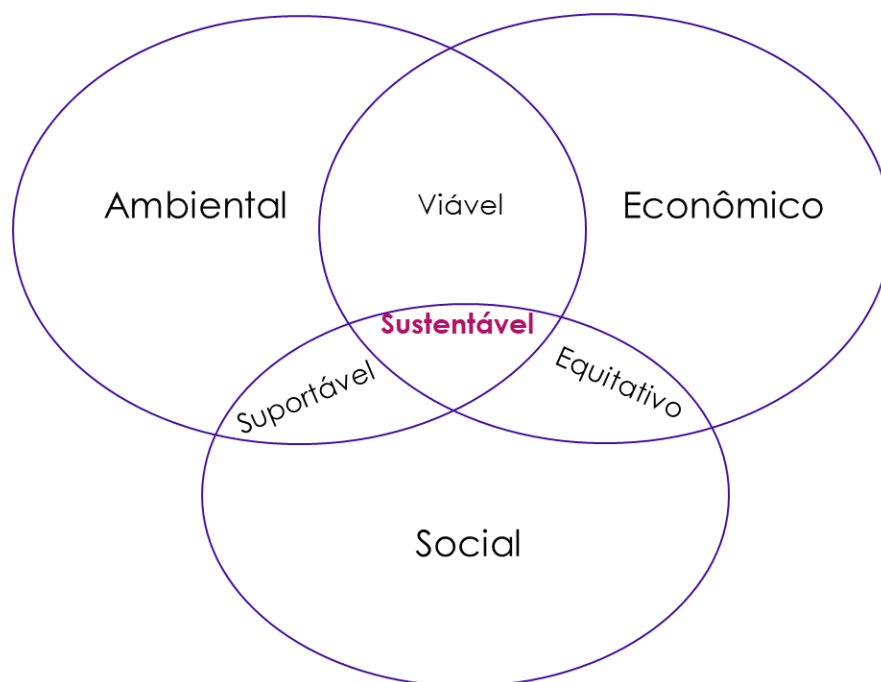
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 SUSTENTABILIDADE

O termo sustentabilidade faz referência ao conceito sobre como os seres humanos devem se portar com relação ao meio ambiente, e à maneira como são responsáveis para com as gerações futuras. Assim, a sustentabilidade apresenta-se de maneira harmônica ao crescimento econômico com base na justiça social e ao uso de recursos naturais com efetividade. [7]

Tendo em vista a consciência a respeito de recursos naturais não renováveis bem como dos impactos causados a natureza pela ação do ser humano, a reciclagem é apresentada como uma alternativa de conciliação entre a extração, produção e consumo, visando equilibrar a relação entre homem e meio ambiente por meio da utilização consciente e sustentável dos recursos naturais e do reaproveitamento dos resíduos gerados. [8]

FIGURA 1: ESQUEMA SOBRE SUSTENTABILIDADE



FONTE: A autora (2019)

O desenvolvimento econômico está diretamente ligado às empresas, estas que são regidas pelas normas ambientais estabelecidas pelo governo. Tais normas estabelecem os limites de emissão de poluentes, descarte de resíduos, utilização de substâncias tóxicas,

quantidade de água que pode ser usada, entre outras coisas. [9] Desta forma, o objetivo da gestão tende a ser respeitar o que foi estabelecido sem que isso prejudique o lucro obtido na produção.

Assim, a solução, ou pelo menos a minimização de problemas ambientais necessita de uma abordagem diferente dos administradores, visando a valorização do meio ambiente em suas decisões e a busca de tecnologias e medidas que priorizem a sustentabilidade acessível para todos. [10]

Nesse contexto, tendo em vista que a produção de resíduos das atividades humanas é inevitável, a busca constante por maneiras de minimização dessa produção é fundamental. Além da preservação dos recursos naturais e da diminuição de resíduos, a reciclagem também proporciona a geração de novas fontes de renda e empregos, sendo assim, a principal ferramenta da sustentabilidade. [8]

2.2 RECICLAGEM

A reciclagem teve seu início na década de 1940, período que foi marcado pela destruição ocasionada na Segunda Guerra Mundial. Os investimentos das grandes nações foram voltados para a produção de armamento, desestruturando o setor econômico. Assim, materiais de uso cotidiano como papel, borracha e tecidos tornaram-se escassos, obrigando as indústrias de matérias-primas a levantar novas alternativas para manter a produção. Desta forma, iniciou-se uma campanha governamental a fim de que a população doasse seus resíduos para a indústria pudesse reutilizá-los. [11]

Após o fim da guerra, ocorreu a ascensão do capitalismo com o surgimento de novas tecnologias no processo de produção, impulsionando a economia mundial, que passou a apresentar um consumo exponencial. Na década de 1970, a introdução no mercado de produtos descartáveis, acarretou em grandes problemas de eliminação dos resíduos gerados, tornando pauta a discussão a respeito da produção e do consumo, e a preocupação com a reutilização da grande quantidade de lixo. [11]

A reciclagem consiste no reposicionamento do processo produtivo, onde materiais descartados por não possuírem mais utilização e resíduos de produtos consumidos são reaproveitados na forma de matéria-prima na produção de novos materiais. [8]

O desenvolvimento tecnológico e o aumento constante da produção de países de primeiro mundo elevam

o consumo mundial de todo tipo de produtos e, conseqüentemente, para suprir essa demanda, aumenta a extração de recursos naturais, bem como o acúmulo de resíduos, gerando impactos ambientais e sociais. [12]

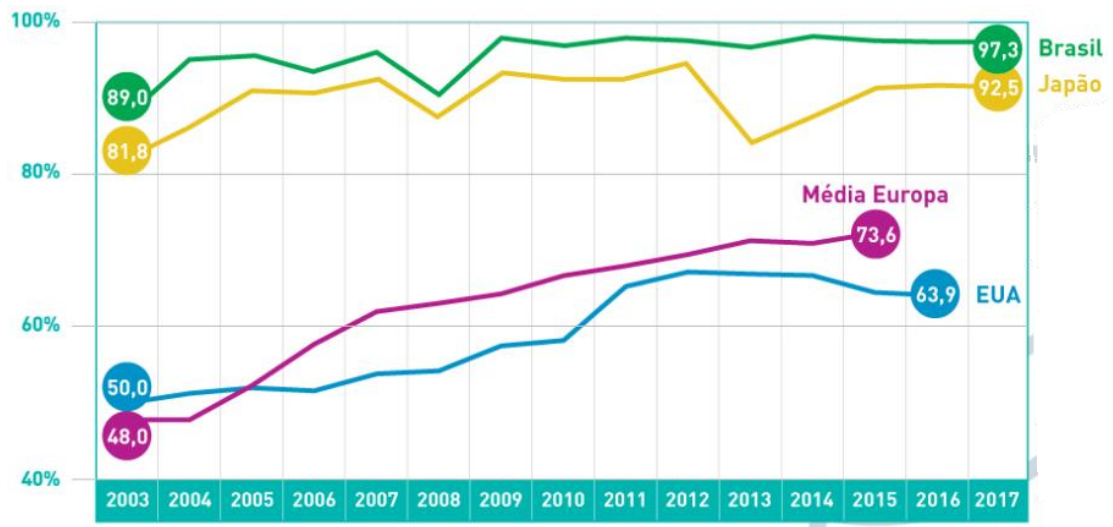
Assim, é fundamental que os processos de reciclagem acompanhem o ritmo instaurado pelo capitalismo em nossa sociedade.

2.2.1 Reciclagem de Alumínio

O alumínio é um metal atóxico, resistente, maleável e quando oxidado, passa a possuir uma camada protetora para o produto, estas e outras propriedades fazem com que este metal se torne ideal para diversas áreas, como a indústria alimentícia, saúde, beleza e automotivos. Além disso, apresenta características eficientes para o acondicionamento de bebidas pois mantém seu sabor inalterado. A lata de alumínio é totalmente reciclável, devido a propriedade que este metal apresenta de possuir alta reciclabilidade, diminuindo o impacto ambiental e, portanto, é utilizada vastamente pela indústria de bebidas. [1]

Nesse contexto, a reciclagem de latas de alumínio é uma forte crescente, em que empresas nacionais direcionam investimentos a fim de obter produtos sustentáveis e de baixo custo, ocasionando a geração de empregos diretos e renda para mais de 414 mil pessoas (2017), desde a coleta dos resíduos até sua transformação em novo produto. A reciclagem representa cerca de 1% do PIB nacional, com faturamento de aproximadamente 65,4 bilhões de reais. [1] A Figura 2 apresenta o índice de reciclagem de latas de alumínio de 2003 a 2017 no Brasil, Japão, Estados Unidos e a média da Europa, em que é perceptível o aumento com o passar dos anos, e, entre de acordo com os dados, o Brasil se apresenta como líder no reaproveitamento.

FIGURA 2: ÍNDICE DE RECICLAGEM DE LATAS DE ALUMÍNIO PARA BEBIDAS – 2003 A 2017



FONTE: Adaptado de ABAL (2017)

Para cada quilo de alumínio secundário (reciclado), cerca de 5 quilos de bauxita são poupados e para que uma tonelada de alumínio seja reciclado economiza-se 95% da energia necessária para a produção da mesma quantidade de alumínio primário. [8]

O processo mais simplório de reciclagem desse metal é o seu derretimento para que um novo molde seja formado, eliminando etapas e economizando tempo. [8] Além desta forma, é possível realizar a reciclagem do alumínio por meio de tratamentos químicos, proporcionando a aplicação do metal em áreas distintas com a produção de outro produto partindo do alumínio metálico, por exemplo, como pigmentos inorgânicos sintéticos.

2.3 ALUMÍNIO

O alumínio primário é obtido a partir da bauxita, que apesar de ser comumente descrita como um minério, trata-se de um material heterogêneo constituído de uma mistura de hidróxidos e óxidos de alumínio hidratados e impurezas. É formado em climas tropicais e subtropicais pela ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. [13] Para que a produção do metal seja viável economicamente, a bauxita deve apresentar 30% de alumina aproveitável. O processo de obtenção do alumínio primário é constituído em três etapas, sendo a mineração, a refinaria e a redução. [1]

A mineração consiste na remoção das camadas superficiais do solo, britagem para redução do tamanho, lavagem com água para diminuição do teor de sílica e secagem. A bauxita então passa pela refinaria, onde o minério é convertido em alumina, o processo consiste na

digestão da bauxita, filtração para separação do material de interesse, concentração da solução para cristalização da alumina, secagem e calcinação. Desta forma, com a alumina em pó, esta é submetida ao processo de redução para obtenção do alumínio metálico.

Neste processo, a alumina é decomposta em oxigênio por meio de um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão, o oxigênio se combina com o ânodo de carbono, sendo oxidado a dióxido de carbono gasoso e o alumínio se precipita no fundo da cuba eletrolítica. O metal líquido é levado para refusão em cadinhos cerâmicos, são produzidos então linguotes, placas e torugos com o alumínio primário. [14]

O alumínio apresenta grande demanda na indústria de automotivos e transportes, energia elétrica, embalagens, bens de consumo e construção civil devido a versatilidade desse metal para formas, design e também pela praticidade que este apresenta com relação aos demais materiais. [1] A produção mundial desse metal tende a duplicar ou triplicar até o ano de 2050, [15] em que os responsáveis pelo aumento no consumo serão países em desenvolvimento como China e Índia, onde o consumo pode aumentar em aproximadamente quatro vezes até 2025. [16] Desta forma, a produção que em 2010 era de cerca de 41 milhões de toneladas deve aumentar para até 122 milhões de toneladas até 2050. [17]

O alumínio também apresenta grande utilização em sua forma de hidróxido e óxido, devido as propriedades desses materiais.

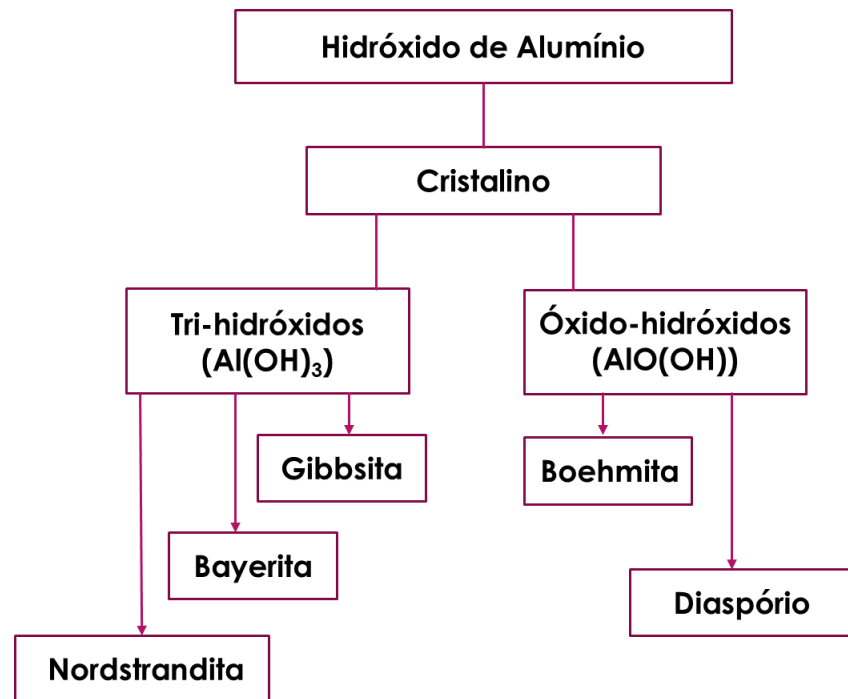
2.4 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

A rota mais utilizada para a produção de óxido e hidróxido de alumínio se dá pelo processo Bayer, pois este processo explora uma propriedade das fases do alumínio que é a sua solubilidade em meio altamente alcalino, como no hidróxido de sódio sob condições moderadas de temperatura e pressão, permitindo assim a separação dos demais componentes da bauxita. Durante a digestão, é feita a adição de óxido de cálcio (CaO) a fim de diminuir, via precipitação, a presença de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio reacional. A etapa de clarificação que é a etapa posterior a digestão é realizada para a remoção do resíduo constituído de óxido de ferro sólido da solução de aluminato de sódio ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$). O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é precipitado pela adição de germes de cristalização, e após a precipitação a maior parte é calcinada para a obtenção do óxido de alumínio, enquanto o restante é submetido a secagem para seu uso como hidróxido. [18]

As condições de precipitação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) afetam

diretamente no tipo de hidróxido formado, uma vez que este pode existir em diferentes formas cristalinas, além da fase amorfa. Os hidróxidos de forma cristalina são divididos em duas classes, sendo tri-hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e óxido-hidróxidos de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$). [19]

FIGURA 3: ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS FASES ENCONTRADAS NO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.



Fonte: Adaptado de Constantino, et al (2002).

As fases encontradas nos tri-hidróxidos de alumínio são a bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), a gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), e nordstrandita. A gibbsita é encontrada na natureza sendo o maior componente da bauxita, e também é a fase cristalina preeminente obtida na precipitação pelo processo Bayer. [20] O que ocorre pela sua solubilidade em meio alcalino e sob determinadas condições de pressão e temperatura.

A estrutura da gibbsita possui duplas camadas de grupos OH, em que os grupos hidroxila de uma camada estão dispostos sobre os grupos OH^- da outra camada e os íons Al^{3+} estão dispostos de maneira que ocupam dois terços dos sítios octaédricos existentes entre as camadas. [20]

A obtenção do hidróxido de alumínio na fase bayerita ocorre em laboratório, uma vez que sua presença na natureza é rara. A sua estrutura cristalina é muito similar à da gibbsita contendo duplas camadas de íons OH^- enquanto os íons Al^{3+} ocupam dois terços dos sítios octaédricos. Todavia, a maior diferença entre as duas estruturas é que na bayerita os íons

hidroxila de uma camada estão espalhados sobre as depressões da outra camada, o que torna o empacotamento dessa estrutura mais eficaz. [20]

Todavia, a nordstrandita é obtida por meio do envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em solução aquosa de algum agente quelante. É a forma menos estudada por ser uma fase intermediária da bayerita e da gibbsita. [21]

Os óxidos-hidróxidos de alumínio são constituídos pela fase boehmita (γ -AlO(OH)), pela pseudo-boehmita que trata-se da sua forma com baixa cristalinidade, e pela fase denominada diásporo (α -AlO(OH)). [18]

A obtenção do óxido-hidróxido na fase boehmita é realizada pela neutralização de sais de alumínio em condições de temperatura próximas à 100 °C. Sua estrutura é constituída por duplas camadas onde os átomos de oxigênio configuram um empacotamento cúbico. A composição das camadas se dá por duas unidades AlO(OH) unidas rumo a uma determinada direção. Os íons OH⁻ de uma camada estão localizados sobre a depressão da outra camada, enquanto as camadas são unidas por ligações de hidrogênio resultantes da interação com os grupos hidroxila de outros planos. [19]

A pseudo-boehmita é obtida por meio do envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em água, esta que estando presente entre as camadas modifica as distâncias interplanares da estrutura, fazendo com que a sua cristalinidade seja inferior a da boehmita. [15]

O diásporo é encontrado na natureza presente em determinados tipos de argila, mas também pode ser obtido pelo tratamento térmico da boehmita. A estrutura do diásporo é similar à da boehmita, porém, nesse caso o empacotamento das cadeias ocorre de forma hexagonal compacta. [19]

Grande parte do hidróxido de alumínio produzido é convertido em alumina visando a transformação em alumínio metálico. A parte que não vai para esse seguimento é aplicada na fabricação de sais de alumínio e dada as propriedades do hidróxido de alumínio, também podem ser aplicados em retardantes de propagação de chamas, pois a decomposição do hidróxido em alumina também forma vapor d'água que dilui os gases combustíveis ao redor e dificulta a ação do comburente, e acontece de maneira endotérmica que diminui a temperatura do material durante a queima. Também pode ser aplicado como abrasivo em cremes dentais dada a sua dureza. [13] O hidróxido de alumínio também possui aplicação como medicamento, uma vez que este diminui a acidez estomacal.

Dada a vasta gama de aplicações desse material, seu estudo é necessário para que as aplicações possam ser aprimoradas e até mesmo para a descoberta de novas aplicações. Além do fato de que o hidróxido de alumínio pode vir a ser combinado com outros compostos a fim

da obtenção de materiais com características singulares que não são encontradas separadamente.

Ao receber tratamento térmico, o hidróxido de alumínio se transforma em óxido de alumínio, que apresenta características distintas desse material.

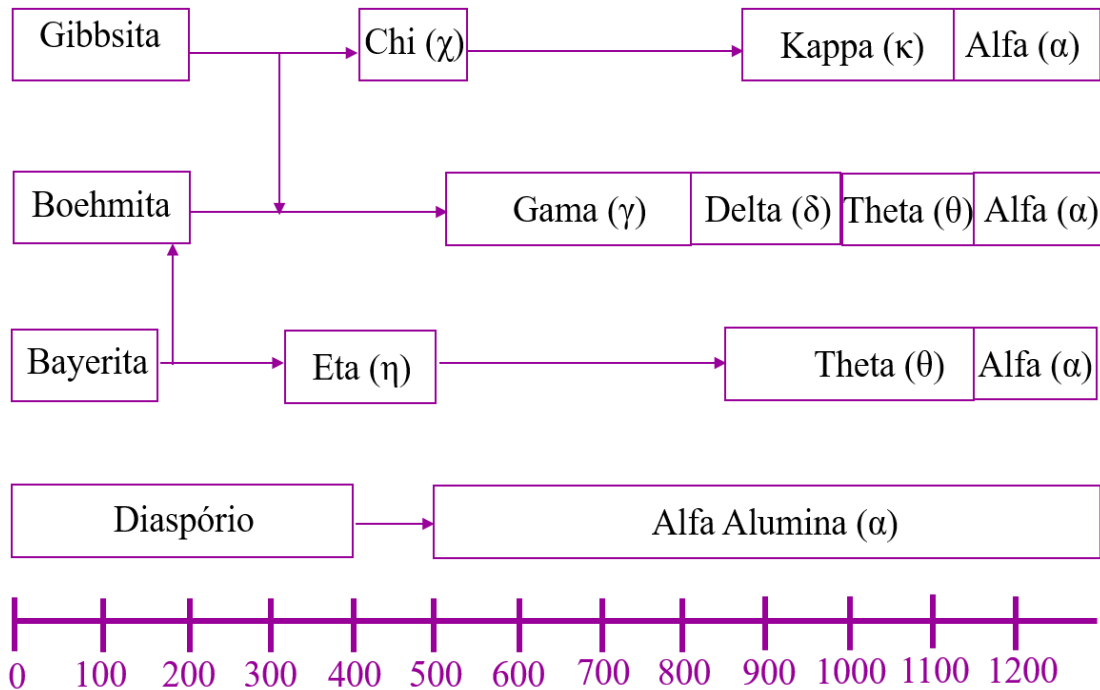
2.5 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é um material amplamente estudado devido as suas propriedades físico-químicas, caracterizando-se como um sólido de forte caráter iônico, o que eleva seu ponto de fusão para acima de 2000°C . [22] O Al_2O_3 tem sua natureza dependente de diversos fatores, como seu empacotamento atômico e a presença de impurezas em sua estrutura, formando fases distintas.

As estruturas metaestáveis da alumina podem ser divididas, principalmente, em dois grupos, sendo as de estrutura cúbica de face centrada (CFC) de empacotamento de oxigênios que engloba as fases η (cúbica), γ , θ (monoclínica) e δ (ambas: tetragonal e ortorrômbica) e as de empacotamento de oxigênio hexagonais compactas (HC) que se caracteriza pelas fases α (trigonal), κ (ortorrômbica) e χ (hexagonal). [23]

A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase mais estável termodinamicamente, e assim, a mais comum. Como a valência do alumínio é 3, cada íon oxigênio possui quatro íons de alumínio adjacentes, ou seja, apenas dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por íons alumínio, com as camadas subsequentes sendo empilhadas de modo a manter o maior distanciamento possível entre os íons alumínio. [25] Entretanto, apesar da estabilidade estrutural, em temperatura ambiente também existem outras fases metaestáveis, as aluminas de transição (Figura 4). Estas são fases intermediárias formadas durante a calcinação, um exemplo é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que comumente é resultante da síntese da alumina em condições de temperatura e pressão normais devido à sua elevada área de superfície específica e às suas baixas energias relativas. [26]

FIGURA 4: ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS FASES ENCONTRADAS NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.



Fonte: Adaptado de Shirai et al. (2009) [24]

As aplicações da alumina são dependentes da fase obtida, tendo como principais propriedades de interesse econômico o isolamento térmico, força mecânica de moderada a extremamente alta, alta dureza, força compressiva alta, baixa densidade, resistência a corrosão e desgaste e é bioinerte e compatível com alimentos. [27]

Na natureza o óxido de alumínio pode ser encontrado combinado com outros metais, na forma de minerais, apresentando composições e colorações diferentes.

2.6 MINERAIS COMPOSTOS DE ALUMÍNIO

Além da bauxita, que é composta basicamente por minerais hidratados de alumínio, outros minerais apresentam esse metal em sua composição, em mistura com outros elementos, formados pela ação do processo de intemperismo e alteração das rochas aluminosas por fatores climáticos. [28]

A coloração desses minerais, assim como suas propriedades, varia de acordo com a porcentagem de cada metal presente em sua composição. [29]

2.6.1 Cromita

A cromita ($(Cr,Al)_2O_4$) se trata de um mineral composto por magnésio, ferro, cromo e alumínio, em proporções variadas, além de possíveis impurezas, variando as possíveis estruturas desse mineral, entretanto, é usualmente encontrado como espinélio. [30] Sua ocorrência apresenta colorações preta, cinza-amarelado e preto-amarronzado como mais comuns. [31]

FIGURA 5: CROMITA [30]



FONTE: Adaptado de Mindat.org (2020)

2.6.2 Galaxita

A galaxita é um mineral que apresenta manganês, alumínio, magnésio, ferro e oxigênio em sua composição, apresentando diferentes proporções e/ou substituições desses elementos, variando conforme a sua formação. Apresenta fórmula química $MnAl_2O_4$, e estrutura em forma de espinélio. As colorações mais comuns de sua ocorrência são o vermelho e o marrom. [32]

FIGURA 6: GALAXITA [33]



FONTE: Adaptado de Mindat.org (2020)

2.6.3 Hercinita

A hercinita, também conhecida como espinélio de ferro, é um mineral composto de ferro e alumínio e fórmula FeAl_2O_4 . Sua estrutura pertence ao grupo de espinélio, e sua coloração pode variar entre azul-verde escuro, amarelo e marrom. [34]

FIGURA 7: HERCINITA [34]



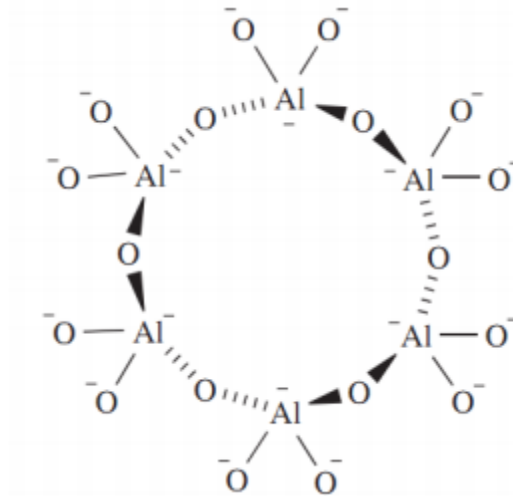
FONTE: Adaptado de Mindat.org (2020)

Materiais com composição similar à encontrada na natureza podem ser sintetizados em laboratório, em ambiente controlado, visando a potencialização das suas propriedades, permitindo maior eficiência na aplicação.

2.7 ALUMINATOS

Os aluminatos são compostos que possuem o grupo oxianion (AlO_2^-) cuja combinação na forma de óxidos mistos apresenta estrutura do tipo espinélio ($\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}^{4+}$) em que o alumínio se apresenta como íon trivalente (Al^{3+}). [35] A Figura 8 apresenta a estrutura do grupo aluminato.

FIGURA 8: ESTRUTURA DO GRUPO ALUMINATO



Fonte: Adaptado de Housecroft, (2005) [35]

2.7.1 Aluminato de Cromo

A inserção de íons Cr^{3+} na estrutura do aluminato não necessita de compensação de carga, uma vez que ambos se apresentam com valência +3, em que o cromo tem preferência a substituir os íons alumínio em sítios octaédricos, devido a maior estabilização da energia de campo cristalino dos íons Cr^{3+} nesse arranjo. A distorção ocasionada pela dopagem é considerada insignificante, pois os raios iônicos do alumínio ($0,67 \text{ \AA}$) e do cromo ($0,61 \text{ \AA}$) são próximos. [36]

Os óxidos de cromo apresentam uma vasta gama de aplicações em materiais em que a cor é o principal fator de impacto como em pigmentos e esmaltes. [37] A grande variedade de estados de oxidação desse metal, assim como a matriz hospedeira e as condições de síntese atribuem versatilidade na coloração dos pigmentos obtidos. [38] Assim, muitos pesquisadores estudam rotas sintéticas para obtenção de pigmentos contendo cromo no estado trivalente, que não é tóxico em quantidades razoáveis, a fim de minimizar tanto os custos quanto os impactos ambientais, de forma a se conseguir pigmentos mais sustentáveis.

2.7.2 Aluminato de Manganês

O manganês quando inserido na matriz de alumínio, forma uma estrutura do tipo espinélio de fase galaxita, devido a solubilidade do Mn (II) na rede hospedeira que varia de

acordo com a fase do óxido de alumínio obtido, tendendo a ser maior para γ - Al_2O_3 e menor para α - Al_2O_3 , devido a diferença nas vacâncias dessas estruturas. [39-40]

A galaxita está presente em diferentes tipos de aços, ferroligas e aço-carbono, por apresentar propriedades magnéticas relevantes. [41] A dopagem com manganês atribui coloração a rede hospedeira, podendo ser usado como cromóforo, apresentando a possibilidade de aplicação em outros seguimentos de materiais, como em pigmentos.

2.7.3 Aluminato de Ferro

O aluminato de ferro apresenta estrutura do tipo espinélio, em que 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por íons Fe^{2+} e metade dos sítios octaédricos são ocupados por íons Al^{3+} . Entretanto, pode ser que íons Fe^{3+} ocupem algumas posições octaédricas, dependendo do processo de formação estrutural. [42]

Devido a presença do ferro, este material apresenta propriedades magnéticas, ocasionando sua aplicação nessa área. [43] Além disso, também é vastamente utilizado na indústria do cimento, devido a sua estabilidade química, [44] e como pigmentos. [45]

2.7.4 Aluminato de Cobalto

Os aluminatos de cobalto apresentam estrutura do tipo espinélio normal, em que os íons Co^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os cátions Al^{3+} ocupam as posições octaédricas. [46] Como resultado do cobalto (II) em posição tetraédrica, obtém-se um pó de coloração azul intensa característica do composto. [47]

A estabilidade desse material é consequência da localização dos íons dopantes dentro de um empacotamento compacto de íons óxido, podendo ser obtido por diversas rotas de síntese. [47-49] Desta forma, o aluminato de cobalto é amplamente estudado e apresenta vasta aplicação como pigmento azul e também como catalisadores. [50,51]

2.7.5 Aluminato de Níquel

A inserção dos íons níquel na matriz de alumínio é semelhante ao aluminato de cobalto, ocasionando a formação de espinélio normal onde o níquel (II) ocupa os sítios tetraédricos e o

alumínio ocupa os sítios octaédricos. [52] Sua adição reforça a rede hospedeira, tornando-a mais resistente. [53]

O aluminato de níquel apresenta aplicação na área de catálise, cerâmica e como pigmento. [54] Em que suas propriedades tendem a variar de acordo com o método empregado para sua síntese. [55]

Esses compostos chamados aluminatos podem ser aplicados em diversas áreas devido as suas propriedades e, uma área que chama a atenção é a de pigmentos, pois se tem conhecimento na literatura do uso do alumínio como pigmento branco para tintas, mas a possibilidade de atribuir cor à matriz desse metal amplia essa aplicação para a produção de pigmentos inorgânicos sintéticos coloridos.

2.8 PIGMENTOS

A palavra pigmento é originária do latim “*pigmentum*” e significava a cor em um objeto colorido. [56] Atualmente, por definição, pigmentos são particulados sólidos, de origem orgânica ou inorgânica, sintéticos ou naturais, que são insolúveis no meio de aplicação, não reagindo física ou quimicamente com esse meio, [57] de forma que a cor é fornecida apenas pela dispersão mecânica do pigmento, diferindo-se de corantes. [58]

Os primeiros pigmentos foram obtidos de forma natural na pré-história, tendo origem mineral e orgânica, se tratavam de pigmentos à base de óxidos de ferro, cuja aplicação era realizada em pinturas rupestres. [59] A primeira ocorrência de pigmentos sintéticos ocorreu entre os egípcios (8000 – 5800 a.C.), com a obtenção de um pigmento composto de óxido de cálcio, sílica, óxidos de cobre e areia, chamado azul do Egito, que se tornou um item importante de exportação. [60]

Com o passar dos anos, novos pigmentos sintéticos foram descobertos, e, desta forma, nos dias de hoje, os pigmentos tradicionais têm origem inorgânica (sintéticos), e apresentam como base, uma matriz hospedeira principal, responsável pela formação da estrutura cristalina, que é composta por óxidos simples como: o dióxido de estanho (SnO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3). [61] Essa matriz hospedeira apresenta coloração própria, mas pode receber um íon cromóforo em sua estrutura, como os metais de transição, obtendo novas cores ou tonalidades, e características estruturais e morfológicas distintas. [61]

De forma geral, os pigmentos sintéticos são compostos por óxidos, sulfatos, sulfetos, hidróxidos, silicatos ou carbonatos, com partículas de um simples componente e estrutura cristalina bem definida. [62]

As principais propriedades que caracterizam um bom pigmento são:

- Alta estabilidade térmica;
- Resistência ao ataque de abrasivos, ácidos e bases;
- Capacidade de desenvolvimento da cor;
- Opacidade;
- Granulometria homogênea e baixa;
- Uniformidade;
- Alta pureza;
- Alta capacidade de coloração [63]

A sua qualidade depende de suas propriedades físicas, químicas, óticas e morfológicas, as quais estão diretamente ligadas à sua estrutura cristalina, composição química, pureza e demais características. [64] A propriedade mais importante a ser considerada na qualidade de um pigmento é sua capacidade atribuir cor e tornar a matriz no qual está disperso opaca. [58]

2.9 AS CORES

As cores que observamos são resultantes de comprimentos de onda específicos das absorções eletromagnéticas na faixa referente a luz do visível, que são dependentes da composição do espectro da luz que incide sobre a amostra, da reflectância ou transmitância do objeto ou material, da resposta do observador e da geometria em que ocorre a visualização. Desta forma, as cores podem ser definidas de acordo com a interação de variáveis distintas que são fonte de luz, objeto observado e do observador. [65,66].

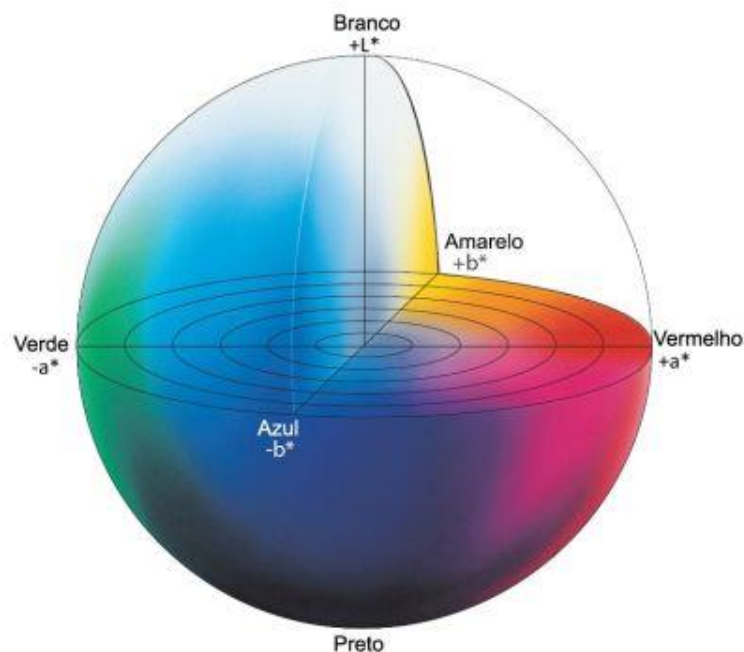
O olho humano é sensível à radiação eletromagnética dentro da faixa do visível (aproximadamente 380 nm – 780 nm). Esta faixa abrange as sete cores visíveis, que se diferem entre si pelo seu comprimento de onda, as quais são: violeta (380 – 440 nm); azul (440 – 485 nm); ciano/anil (480 – 500nm); verde (500 – 565 nm); amarelo (565 – 590 nm); laranja (590 – 625 nm) e vermelho (625 – 780 nm) [67]. As cores em um objeto atuam de forma diferente das cores dos feixes de luz, pois a superfície do objeto onde a luz incide absorve certos comprimentos de onda e refletem outros e são os comprimentos de onda refletidos nos objetos que formam as cores observadas [65]. A cor de um objeto é característica dos comprimentos de onda que ele absorve e, por consequência, daqueles que ele reflete. Assim, um objeto apresenta a cor observada porque reflete apenas a parte do espectro que corresponde ao comprimento de onda dessa cor. [65]

As discrepâncias existentes entre as cores estão relacionadas a três propriedades fundamentais: tonalidade, luminosidade e saturação. A tonalidade é referente à longitude de onda particular da cor; a saturação mede a pureza ou intensidade de uma cor e a luminosidade se trata da claridade ou obscuridade de uma cor [65, 68]. Desta forma, deve-se considerar que a cor não é uma característica absoluta, mas uma percepção humana [65].

Alguns sistemas de cores e classificação ordenada foram criados com o intuito de obter um método objetivo e congruente de avaliação de cores para minimizar as dificuldades de percepção e comunicação da cor. E, para isso, são utilizados equipamentos capazes de quantificar as diferenças colorimétricas, transcrevendo as cores para números. [69]. É possível especificar a cor em termos físicos e de percepção, sendo a cor física estudada através da espectrofotometria e a cor percebida pela colorimetria. [65]

O sistema mais utilizado para classificar as cores foi desenvolvido em 1976 pela CIE – Commission Internationale de l’Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação), que passou por diversas modificações até chegar ao sistema conhecido como CIEL*a*b* que permite especificações de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional [65]. O eixo L ou L* é denominado luminosidade, sendo proporcional ao valor no sistema Munsell de cor, variando de 0 (preto) a 100 (branco) [65]. As coordenadas a* e b* representam a cromaticidade, onde a* corresponde ao eixo verde/vermelho e b* ao eixo azul/amarelo, e não apresentam limites específicos em termos numéricos. [65] (Figura 9)

FIGURA 9: ESPAÇO DE CORES CIEL*a*b*



FONTE: Adaptado de InfoSign (2020) [70]

A cor em um pigmento inorgânico é ocasionada pela presença de um íon cromóforo, que geralmente é um metal de transição que devido às transições eletrônicas, responsáveis pelas bandas geradas no espectro, geram as cores nos pigmentos [71]. Assim, a cor obtida é resultante da posição que o cátion ocupa nos sítios octaédricos ou tetraédricos e outras propriedades de um pigmento como a difusividade e a susceptibilidade magnética são influenciadas pela ocupação dos cátions. [72] Variando de acordo com a matriz utilizada para a inserção dos íons colorantes.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Reciclar alumínio metálico na forma de aluminatos coloridos para aplicar como pigmentos inorgânicos sintéticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os íons Al^{3+} em suspensão por meio de digestão ácida, fazendo uso de ácido clorídrico (HCl);
 - Realizar a dopagem da solução contendo íons Al^{3+} com a adição de 10% em massa de cloreto de Cr, Mn, Fe, Co e Ni em cada alíquota separadamente;
 - Precipitar os hidróxidos de alumínio ($Al(OH)_3$) dopados utilizando hidróxido de sódio (NaOH) para correção do pH para 11;
 - Realizar secagem a 70 °C e calcinação a 1000 °C;
 - Estudar as propriedades dos materiais obtidos por meio das técnicas de caracterização: DRX, MEV, EDS, RAMAN, UV-Vis e colorimetria;
 - Dispersar os pigmentos em tinta comercial branca;
 - Realizar caracterizações de CIEL*a*b* e UV-Vis após a aplicação da tinta pigmentada.
-

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DIGESTÃO ÁCIDA DO ALUMÍNIO METÁLICO

A recuperação dos descartes foi realizada por meio da digestão ácida de lacres de latas de alumínio utilizando ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1 mol L^{-1} . A reação durou cerca de 24 horas, sendo este o tempo necessário para a estabilização do meio reacional.

Para cada material, partiu-se de 1g de lacres de alumínio metálico, que foram lavados em água corrente para remoção de sujeiras maiores, e posteriormente foram adicionados 110 mL de HCl 1 mol L^{-1} que permaneceu reagindo por aproximadamente 24 horas. Após a conclusão da digestão, a solução contendo os íons Al^{3+} foi reservada para a próxima etapa.

4.2 PREPARAÇÃO DO ALUMINATOS

Os aluminatos foram preparados pelo método de coprecipitação (sol-gel) partindo da solução matriz onde os íons Al^{3+} estavam contidos em suspensão. Diferentes aluminatos foram preparados a partir da adição de 10% em massa de sais de inorgânicos de cromo, manganês, ferro, cobalto e níquel na forma de cloretos, que foram nomeados na Tabela 1, e após a dopagem, o pH que se encontrava ácido, foi corrigido para 11. Este pH foi escolhido por apresentar maior maciez no material final, proporcionando maior facilidade na sua maceração e dispersão em tinta. A correção foi realizada fazendo-se uso da base forte hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 2 mol L^{-1} . O material sem a adição de metal colorante também foi preparado com o propósito de avaliar as suas propriedades de forma comparativa com os demais.

Após o pH ser corrigido, os precipitados formados foram filtrados e lavados, bem como o sobrenadante foi tratado para seu descarte apropriado. Depois de filtrados os hidróxidos de alumínio foram secos em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a tratamento térmico à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para averiguação do seu comportamento com a variação de temperatura.

As amostras apresentaram a formação do produto secundário cloreto de sódio (NaCl), e, desta forma, foi necessário realizar a purificação. Assim, os aluminatos foram submetidos a lavagem a quente, em que foram colocados em água destilada e fervidos, a fim de aumentar a solubilidade do NaCl e assim, removê-lo. Após a fervura, as amostras foram filtradas e lavadas com água quente.

Uma vez realizada a purificação, os aluminatos foram pulverizados para serem caracterizados e aplicados.

TABELA 1: NOMENCLATURA DOS MATERIAIS PREPARADOS COM BASE NA COMBINAÇÃO DE METAIS E TEMPERATURA DE TRATAMENTO

Combinação/Temperatura	Nomenclatura
Al / 70°C	Al70
Al / 1000°C	Al1000
Al + Cr / 70°C	Cr-Al70
Al + Cr / 1000	Cr-Al1000
Al + Mn / 70	Mn-Al70
Al + Mn / 1000	Mn-Al1000
Al + Fe / 70	Fe-Al70
Al + Fe / 1000	Fe-Al1000
Al + Co / 70	Co-Al70
Al + Co / 1000	Co-Al1000
Al + Ni / 70	Ni-Al70
Al + Ni / 1000	Ni-Al1000

Fonte: A autora (2019).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais foram caracterizados para avaliar sua composição e estrutura. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura, MEV-TM3000, acoplado SwiftED 3000 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer). Os Espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipado com fibra óptica, fonte de tungstênio-halogênio e detectores de silício (350-720 nm) e germânio (720-1050 nm).

O estudo colorimétrico (CIEL*a*b*) foi realizado no equipamento Chroma Meter, da Konica Minolta, modelo CR-400/410. O desvio total de cor é expresso pelo valor de ΔE , que foi criado pela CIE para designar uma distância métrica e pode ser calculado por meio da Equação 1. [73] A Tabela 1 apresenta uma ideia da avaliação feita dependendo da diferença de cor.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Equação 1})$$

TABELA 2: AVALIAÇÃO VISUAL DA DIFERENÇA DE COR POR MEIO DO SISTEMA CIE L*a*b*.

Diferença de ΔE	Avaliação da diferença de cor
Até 0,2	Não perceptível
0,2 – 0,5	Muito fraco
0,5 – 1,5	Fraco
1,5 – 3,0	Claro
3,0 – 6,0	Muito claro
6,0 – 12,0	Forte
Acima de 12,0	Muito forte

FONTE: LIVRO O SEGREDO DAS CORES, MARCOS QUINDICI. P. 122. [74]

O perfil de difração de raios X dos pós foi realizado no Difratorômetro D2 Phaser da Bruker que utiliza cátodo de cobre com emissão $k\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e equipado com detector de alta performance LynxEye, potência de 30kV e corrente de 10mA. A estimativa do tamanho de cristalito foi calculada pela equação de Debye-Scherrer (Equação 2) com $k = 0,9$ e $1,39$ mediante a largura à meia altura do pico mais intenso do difratograma. [75]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

D = dimensões do cristalito;

k = fator de forma;

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes;

β = largura a meia altura do pico de intensidade máxima;

θ = ângulo de Bragg do pico de intensidade máxima.

As análises de Raman foram realizadas no equipamento Horiba, modelo Xplora Plus, laser 532, objetiva de 50 x, abertura de 50 micra, potência 10% no tempo de 60 s, na Universidade Estadual de Ponta Grossa -UEPG.

4.4 APLICAÇÃO

4.4.1 Pigmentos

A aplicação dos aluminatos como pigmentos inorgânicos sintéticos foi realizada por meio da dispersão de 10% em massa dos pós em tinta branca comercial na proporção 2:1

tinta/água. Uma vez realizada a dispersão, a tinta pigmentada foi aplicada em duas demãos em blocos de gesso e placas de vidro.

Os blocos pintados foram caracterizados fazendo-se uso do espectrofotômetro e colorímetro já especificados, com o intuito de se obter informações referentes a sua coloração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 10 apresenta as imagens fotográficas obtidas após a pulverização dos materiais, sendo possível observar a diferença em seu aspecto físico.

FIGURA 10: IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS AMOSTRAS



FONTE: A autora (2019)

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A Tabela 3 apresenta a porcentagem atômica dos elementos presentes nos materiais precipitados a partir da recuperação de alumínio metálico de descarte obtida por meio das análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), em que foi observado a alta porcentagem do produto secundário da reação de precipitação (NaCl), indicando a necessidade de purificação das amostras. Assim, estas foram submetidas a lavagem a quente com água para minimização do cloreto de sódio. A análise foi repetida e observou-se a diminuição da

porcentagem de sódio (Na) e cloro (Cl) nas amostras, e desta forma, possibilitou estimar de maneira mais adequada a quantidade de dopante nas amostras.

TABELA 3. PORCENTAGEM ATÔMICA DOS ELEMENTOS ANTES E APÓS A PURIFICAÇÃO

Amostra	Purificação	Al (%)	Na (%)	Cl (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)
Al70	Antes	47,59	0,54	1,86	-	-	-	-	-
	Depois	9,31	0,64	0,05	-	-	-	-	-
Al1000	Antes	39,95	25,70	34,35	-	-	-	-	-
	Depois	98,62	1,38	0,00	-	-	-	-	-
Cr-Al70	Antes	42,23	22,64	27,16	7,98	-	-	-	-
	Depois	74,89	2,83	0,62	21,66	-	-	-	-
Cr-Al1000	Antes	45,80	23,49	18,59	12,12	-	-	-	-
	Depois	88,17	0,99	0,50	0,34	-	-	-	-
Mn-Al70	Antes	46,77	17,01	24,00	-	12,22	-	-	-
	Depois	78,06	0,31	0,77	-	20,86	-	-	-
Mn-Al1000	Antes	42,28	18,82	26,45	-	12,44	-	-	-
	Depois	80,97	0,88	0,48	-	17,68	-	-	-
Fe-Al70	Antes	27,57	28,19	31,06	-	-	13,19	-	-
	Depois	72,24	1,15	0,39	-	-	26,23	-	-
Fe-Al1000	Antes	64,97	9,02	5,49	-	-	20,52	-	-
	Depois	72,15	1,12	0,04	-	-	26,70	-	-
Co-Al70	Antes	41,53	23,05	26,14	-	-	-	9,28	-
	Depois	80,72	0,94	1,48	-	-	-	16,87	-
Co-Al1000	Antes	66,82	11,23	7,85	-	-	-	14,07	-
	Depois	81,68	3,31	0,99	-	-	-	14,02	-
Ni-Al70	Antes	58,87	12,63	17,99	-	-	-	-	10,51
	Depois	83,27	0,00	1,87	-	-	-	-	14,82
Ni-Al1000	Antes	75,34	6,83	5,46	-	-	-	-	12,37
	Depois	84,35	1,85	0,83	-	-	-	-	12,98

FONTE: A autora (2019)

Após a purificação, foi estimada a relação da proporção dopante/alumínio de acordo com a porcentagem atômica obtida. Conforme mostra a Tabela 4, os aluminatos mantiveram porcentagem próxima da teórica (10%) com exceção dos metais que acabam por ocupar sítios octaédricos também (Cr, Fe e Mn).

TABELA 4: RELAÇÃO ESTIMADA DA PROPORÇÃO DOPANTE/ALUMÍNIO

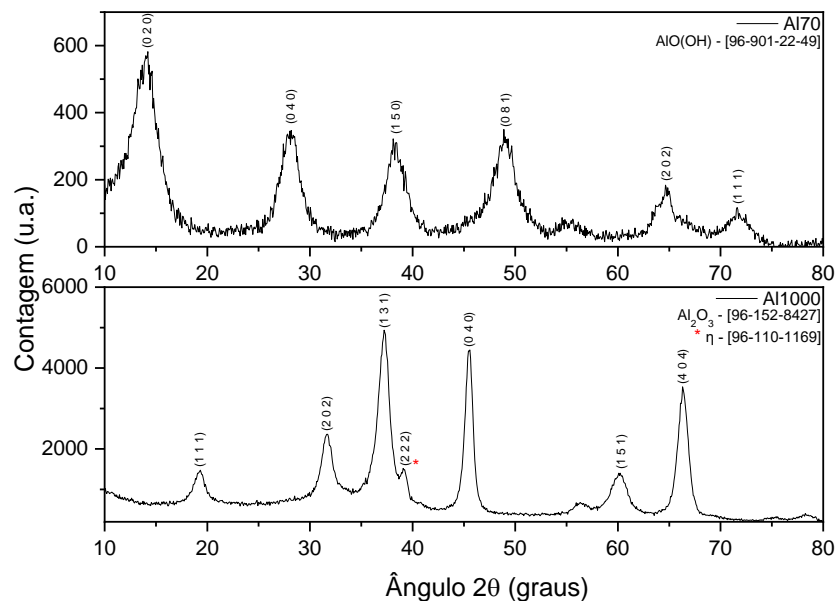
Amostra	Composição estimada
Cr-Al70	Cr _{0,33} Al
Cr-Al1000	Cr _{0,11} Al
Mn-Al70	Mn _{0,25} Al
Mn-Al1000	Mn _{0,25} Al
Fe-Al70	Fe _{0,33} Al
Fe-Al1000	Fe _{0,33} Al
Co-Al70	Co _{0,17} Al
Co-Al1000	Co _{0,17} Al
Ni-Al70	Ni _{0,17} Al
Ni-Al1000	Ni _{0,13} Al

FONTE: A autora (2019).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas referentes aos materiais precipitados sem os dopantes, após sua secagem a 70 °C e sua calcinação a 1000 °C e após a purificação. Os difratogramas foram indexados pelo programa Match! 3. A amostra Al70 (Figura 11(a)) foi indexada pela carta [96-901-22-49] sendo hidróxido de alumínio (AlO(OH)) na fase boehmita, [76] que se trata de uma fase lamelar. Com o tratamento térmico, a amostra foi indexada majoritariamente como óxido de alumínio (Al₂O₃) de acordo com a carta [96-152-8427], [77] entretanto, foi observada a presença de alumina de transição de fase η [96-110-1169], cuja ocorrência é ocasionada pela queima não uniforme da amostra, tendo empacotamento de oxigênios cúbicos e estrutura cúbica de face centrada. [23]

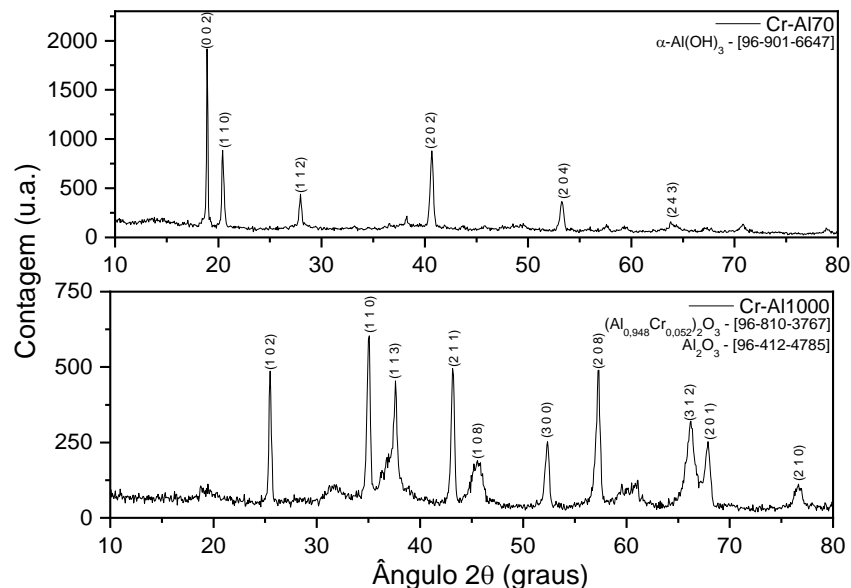
FIGURA 11: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Al 70 E Al 1000



FONTE: A autora (2019)

A Figura 12 apresenta os difratogramas dos materiais dopados com cromo tratados a 70 e 1000 °C. Na temperatura mais branda a indexação majoritária foi para $\text{Al}(\text{OH})_3$ na fase bayerita pela carta cristalográfica [96-901-6647], fase esta que apresenta um empacotamento mais eficiente pois os íons OH^- de uma camada estão localizados sobre as depressões da outra camada, enquanto os íons Al^{3+} ocupam dois terços dos sítios octaédricos, [20] e possui sistema cristalino monoclinico.[78] Posteriormente a calcinação, a amostra foi indexada por duas cartas, sendo [96-810-3767] e [96-412-4785] referentes ao aluminato de cromo ($(\text{Al}_{0,948}\text{Cr}_{0,052})_2\text{O}_3$) com sistema cristalino trigonal [79] e óxido de alumínio (Al_2O_3) com sistema cristalino cúbico, respectivamente.

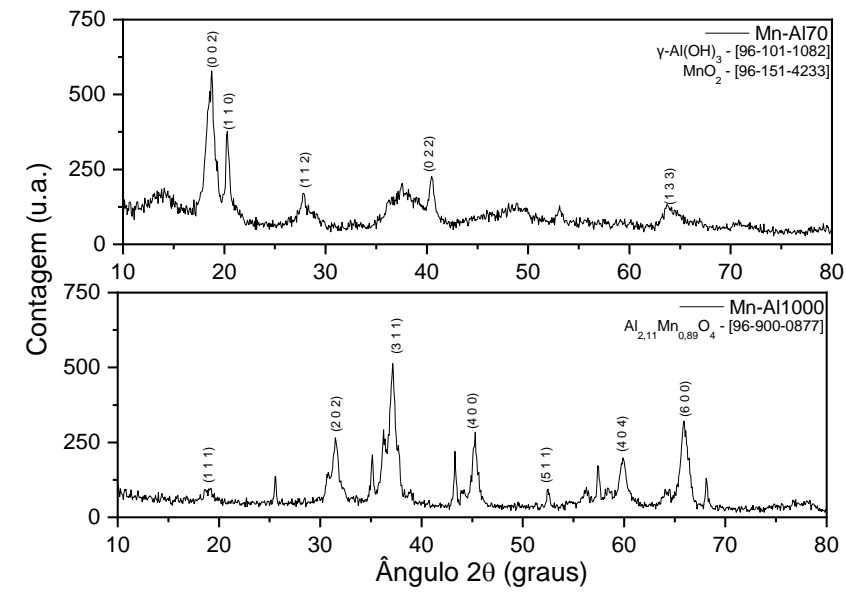
FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Cr-AI70 E Cr-AI1000



FONTE: A autora (2019)

Para a secagem a 70 °C da amostra dopada com manganês, observou-se uma mistura de fases, sendo gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) de sistema monoclinico [96-101-1082], [80] e óxido de manganês (MnO_2) de sistema cristalino tetragonal [96-151-4233]. [81] A amostra calcinada a 1000 °C foi indexada como aluminato de manganês de fase galaxita ($\text{Al}_{2,11}\text{Mn}_{0,89}\text{O}_4$), com sistema cúbico [96-900-0877]. [82] cuja formação ocorre devido a maior solubilidade dos íons Mn^{2+} na matriz hospedeira de fase gibbsita, pelas vacâncias nessa estrutura. [39-40]

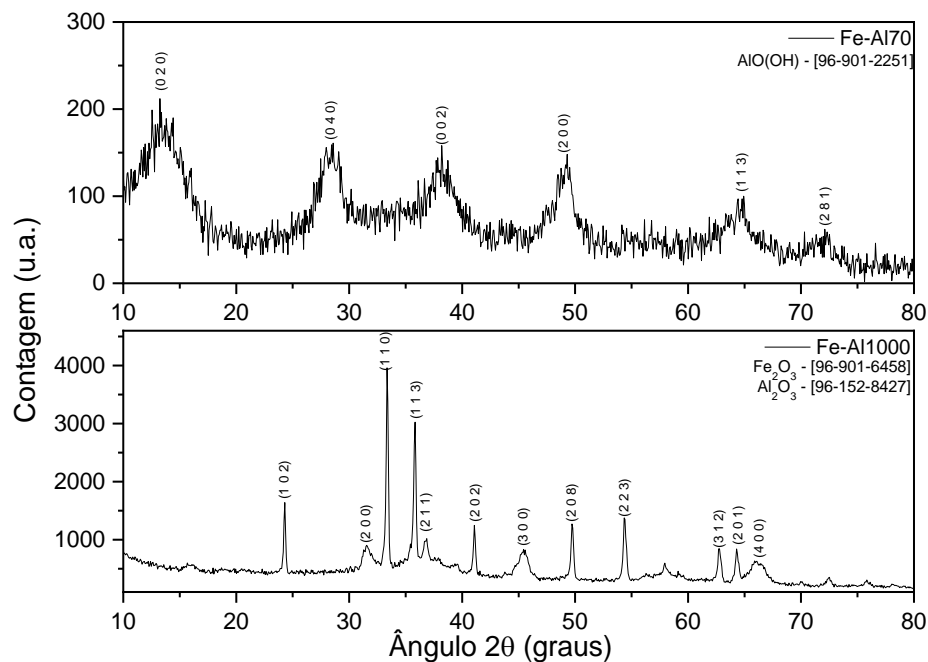
FIGURA 13: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Mn-Al70 E Mn-Al1000



FONTE: A autora (2019)

A amostra dopada com ferro apresentou-se como óxido-hidróxido de alumínio, de fase boehmita (AlO(OH)) de sistema cristalino ortorrômbico [96-901-2251] na secagem a 70°C (Figura 14). [76] Após a calcinação, a indexação indicou a presença de uma mistura de fase, sendo hematita (óxido de ferro (Fe_2O_3)) [96-901-6458] de sistema cristalino trigonal, [83] e óxido de alumínio (Al_2O_3) de sistema cúbico. [77]

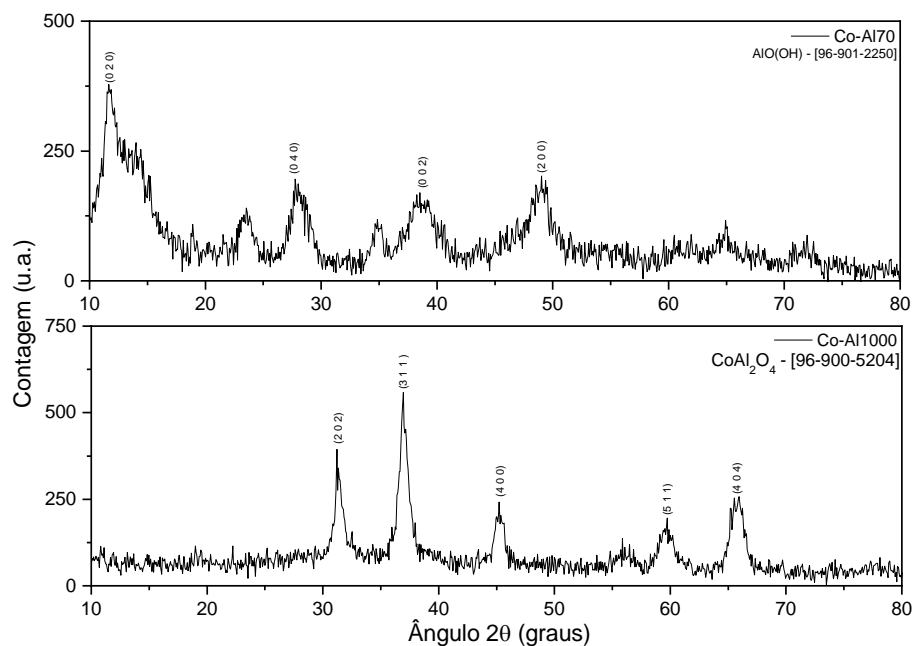
FIGURA 14: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Fe-Al 70 E Fe-Al 1000



FONTE: A autora (2019)

A indexação para a amostra Co-Al70 (Figura 15) indicou a fase boehmita [96-901-2250], referente ao óxido-hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$), com sistema cristalino ortorrômbico. [76] Após o tratamento térmico, os picos se apresentaram mais proeminentes, e pequenos picos observados na temperatura mais branda, mostraram maior intensidade, assim, a amostra foi coerente com a carta cristalográfica [96-900-5204] apresentando fase espinélio de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), com sistema cristalino cúbico, [84] em que os íons Co^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os cátions Al^{3+} ocupam as posições octaédricas. [46]

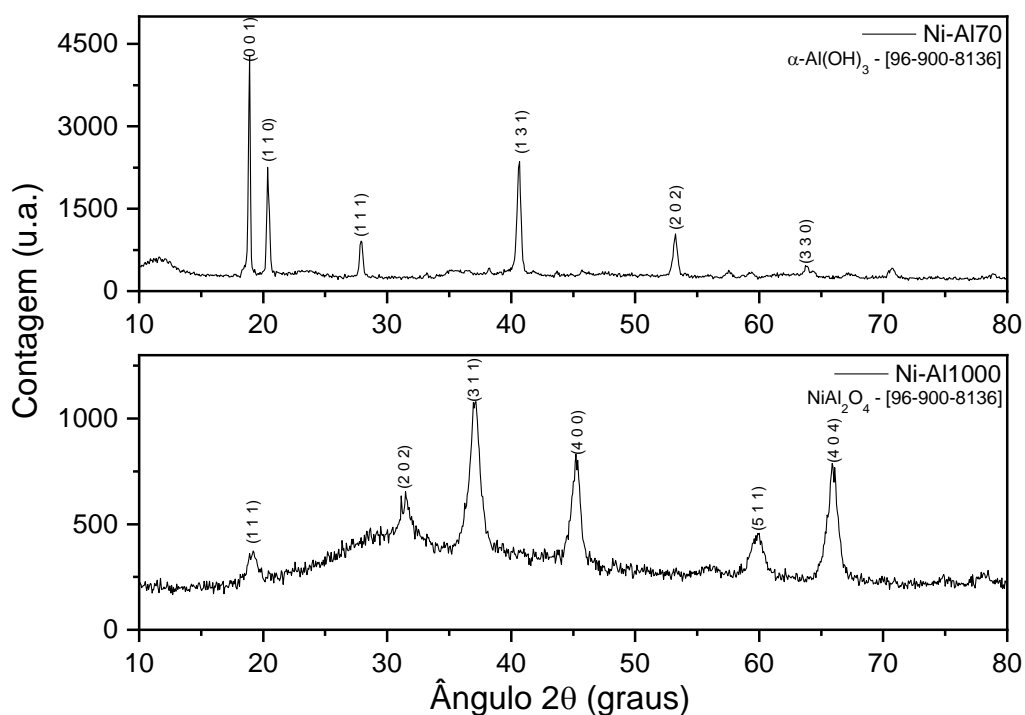
FIGURA 15: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Co-Al 70 E Co-Al 1000



FONTE: A autora (2019)

Para a amostra Ni-Al70, a indexação foi realizada apenas pela carta [96-900-8136] correspondente ao tri-hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) na fase bayerita (Figura 16) e sistema cristalino monoclinico. [85] Para Ni-Al1000 a indexação ocorreu pela carta cristalográfica [96-900-6002] correspondendo ao aluminato de níquel (NiAl_2O_4) de fase espinélio e sistema cristalino cúbico, [86] que apresenta comportamento semelhante ao aluminato de cobalto.

FIGURA 16: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS Ni-Al 70 E Ni-Al 1000



FONTE: A autora (2019)

Em todas as amostras foram verificados picos em 18°, 20°, 27°, 31°, 45° e 56°, também foram detectados pequenos picos entre 64-66°, estes que são característicos da fase gibbsita assim como o pico em aproximadamente 27°. Os picos apresentados entre 18-20° são característicos da fase α -Al(OH)₃ (bayerita). [4] assim como picos pequenos e largos observados entre 36,5- 40°, também são característicos dessa fase. [87] A presença desses picos e dessas fases de óxido-hidróxido de alumínio são resultantes da escolha do pH 11 para a precipitação das amostras, todavia a presença de picos referentes a outras fases de hidróxido de alumínio indica que a presença dos íons dopantes causou modificações estruturais nos materiais precipitados devido a variação de seus raios iônicos e diferenças nas bandas de transições eletrônicas, que causaram deformações estruturais responsáveis pela variação no empacotamento estrutural das fases obtidas, explicando as também as diferenças observadas na composição obtida via espectroscopia de energia dispersiva e cores distintas antes e após o tratamento térmico. Após a purificação, a presença de cloreto de sódio não foi detectada pela difração de raios X, comprovando a eficácia da lavagem a quente para a minimização da presença do produto secundário indesejado.

A cristalinidade e o tamanho de cristalito foram apresentados na Tabela 5, em que observou-se que a maior cristalinidade foi obtida para o aluminato de cromo (Cr-Al100) e menor cristalinidade para o material Co-Al170. A dopagem com os metais de transição aumentou

a cristalinidade dos aluminatos com relação a sua precipitação apenas com alumínio em quase todos os casos. A estimativa da dimensão média do cristalito foi calculada para os extremos dos fatores de forma (k), devido à falta de informação sobre a forma exata das partículas, e apresentou o menor tamanho para as amostras brancas (sem dopagem), a inserção dos íons colorantes ocasionou o aumento do tamanho do cristalito, cujo maior tamanho foi obtido para amostra Cr-Al70.

TABELA 5. CRISTALINIDADE E ESTIMATIVA DE DIMENSÃO DO CRISTALITO DOS ALUMINATOS

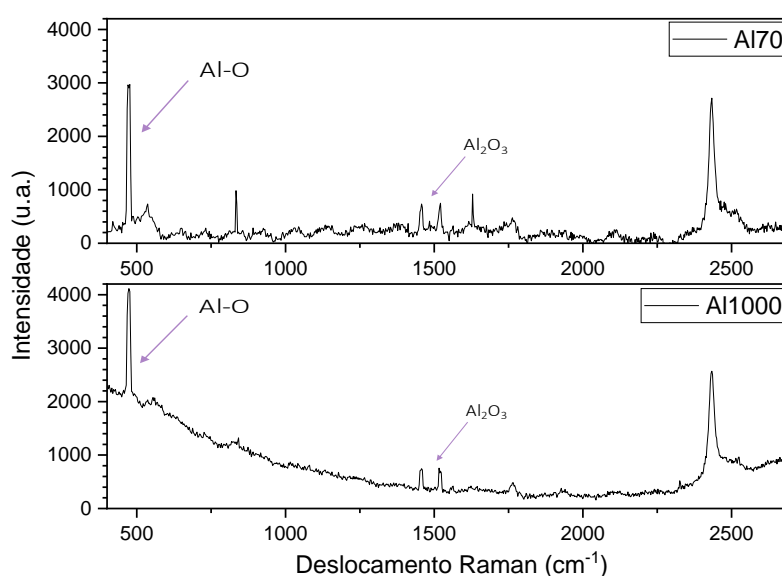
Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	
		k= 0,9	k= 1,3
Al70	31,9	15,7	21,7
Al1000	33,0	10,5	14,5
Cr-Al70	27,0	74,7	103,3
Cr-Al1000	40,8	36,1	49,9
Mn-Al70	30,0	29,1	40,3
Mn-Al1000	39,7	31,9	44,2
Fe-Al70	13,01	65,2	90,1
Fe-Al1000	18,8	19,6	27,1
Co-Al70	11,9	31,9	44,2
Co-Al1000	13,1	14,8	20,5
Ni-Al70	19,0	63,8	93,1
Ni-Al1000	15,77	33,2	45,9

FONTE: A autora (2019)

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 17 apresenta os espectros raman referentes a matriz utilizada após a secagem (70 °C) e calcinação (1000 °C) em que as bandas em aproximadamente 500 cm^{-1} foram atribuídas as ligações do tipo metal-oxigênio (M-O), especificamente ao alongamento simétrico Al-O relacionado a grupos octaédricos. [88,89] O óxido de alumínio apresenta duas bandas características em aproximadamente 1400 e 1500 cm^{-1} . [90]

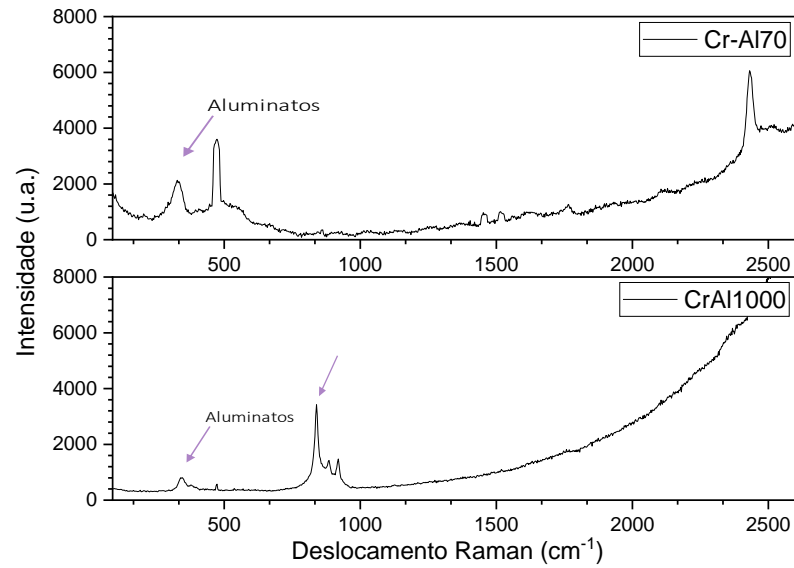
FIGURA 17: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS AI70 E AI1000



FONTE: A autora (2019).

Nas amostras dopadas com cromo (Figura 18), foram observadas as bandas referentes a ligação metal-oxigênio (aproximadamente 500 cm^{-1}) em ambas as amostras com diferentes intensidades, e as bandas características de óxido de alumínio (1400 e 1500 cm^{-1}) na amostra Cr-AI70, com um pequeno deslocamento com relação a matriz AI1000. [88-90] A presença de bandas próximas a 400 cm^{-1} é característica de aluminatos. [91] No aluminato de cromo (Cr-AI1000), a presença de bandas próximas a 800 cm^{-1} está associada a quebra ou relaxação da estrutura típica de coríndum provocada pela substituição de íons Al^{3+} por íons Cr^{3+} . [92]

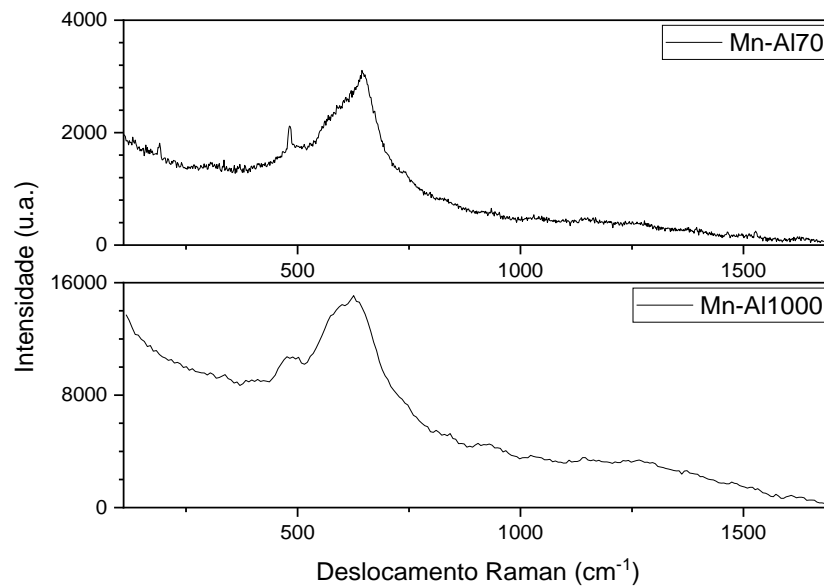
FIGURA 18: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Cr-Al70 E Cr-Al1000



FONTE: A autora (2019).

A Figura 19 apresenta os espectros raman referentes ao aluminato de manganês, antes e após a calcinação. Em ambos os espectros foi observado a presença de bandas características de aluminatos, com aumento na intensidade após a calcinação. [88-91] A ausência de outros modos raman é explicada pela simetria cúbica apresentada pela galaxita (aluminato de manganês), que dificulta a detecção por meio dessa técnica. [93]

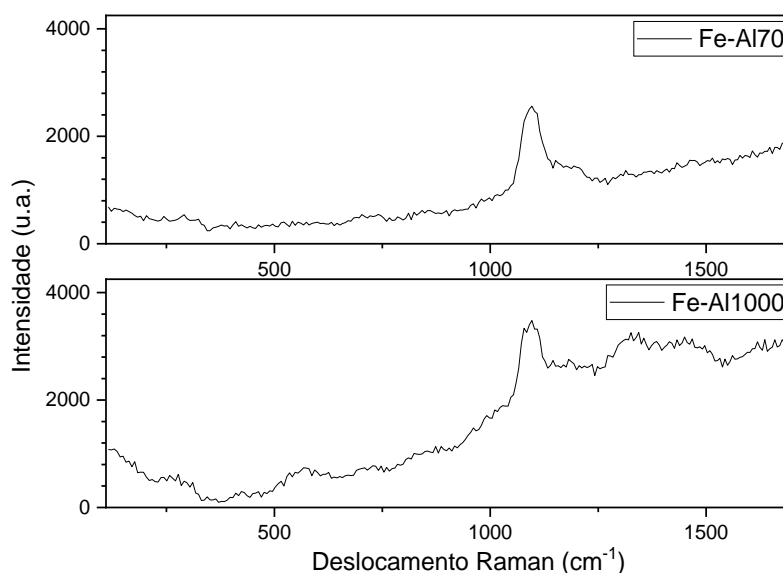
FIGURA 19: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Mn-Al70 E Mn-Al1000



FONTE: A autora (2019).

Nos espectros raman das amostras dopadas com ferro (Figura 20) observou-se a presença de uma banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} , que pode ser atribuída às ligações metal-oxigênio, tanto para Al-O-Al como para Fe-O-Al, assim como as pequenas bandas entre 200 e 1100 cm^{-1} . [94] Com a calcinação obteve-se uma mistura de fases, sendo óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) que apresentam estrutura muito similares, em que cátions trivalentes ocupam dois terços dos interstícios octaédricos, entretanto, quando ocorre a substituição desse cátion por outro, diferentes arranjos poderiam ocorrer, ocasionando a formação de óxidos mistos. [95-97]

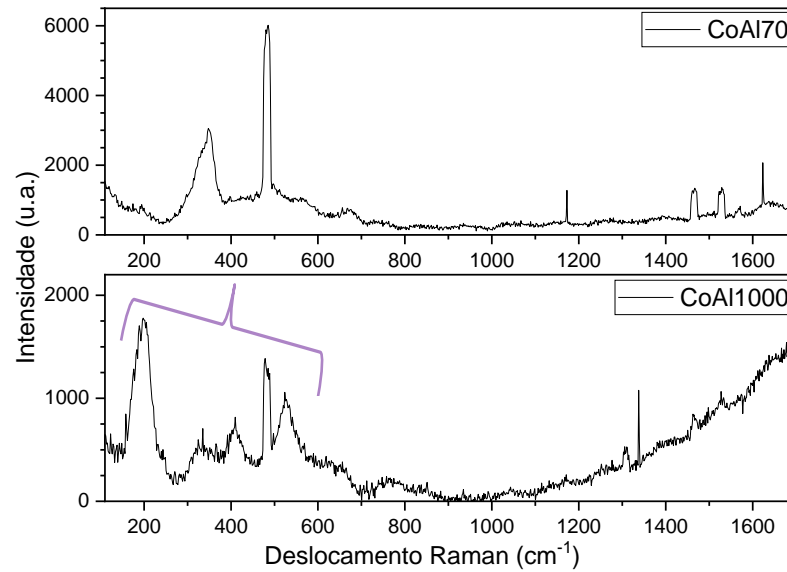
FIGURA 20: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Fe-Al70 E Fe-Al1000



FONTE: A autora (2019).

A Figura 21 apresenta os espectros referentes às amostras dopadas com cobalto, antes e após a calcinação. Em que bandas em aproximadamente 200, 480, 520 e 600 cm^{-1} são características do aluminato de cobalto (CoAl_2O_4). [98] A presença de outras bandas pode estar relacionada com a baixa simetria do espinélio. [99] Apenas com a secagem a 70°C o comportamento observado foi similar ao da matriz branca apresentando bandas referentes às ligações do tipo metal-oxigênio.

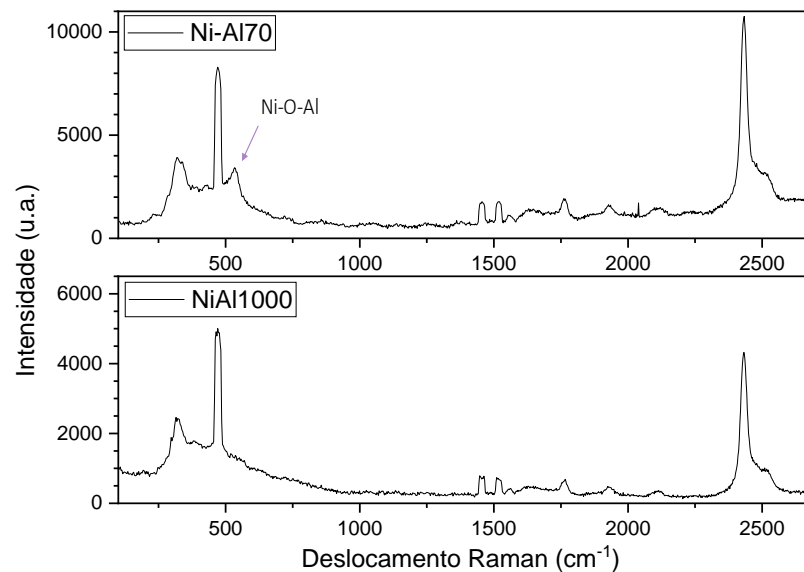
FIGURA 21: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Co-Al70 E Co-Al1000



FONTE: A autora (2019).

As amostras dopadas com níquel, apresentam espectros (Figura 22) similares antes e após a calcinação, variando a intensidade das bandas, estas que, no intervalo entre 570 à 1050 cm^{-1} , são atribuídas as ligações metal-oxigênio formadas com outro metal na mesma amostra, [100] nesse caso, o níquel. A banda em 530 cm^{-1} que aparece na amostra Ni-Al70 é atribuída especificamente a ligação Ni-O-Al, [99] presente no aluminato de níquel.

FIGURA 22: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS Ni-Al70 E Ni-Al1000



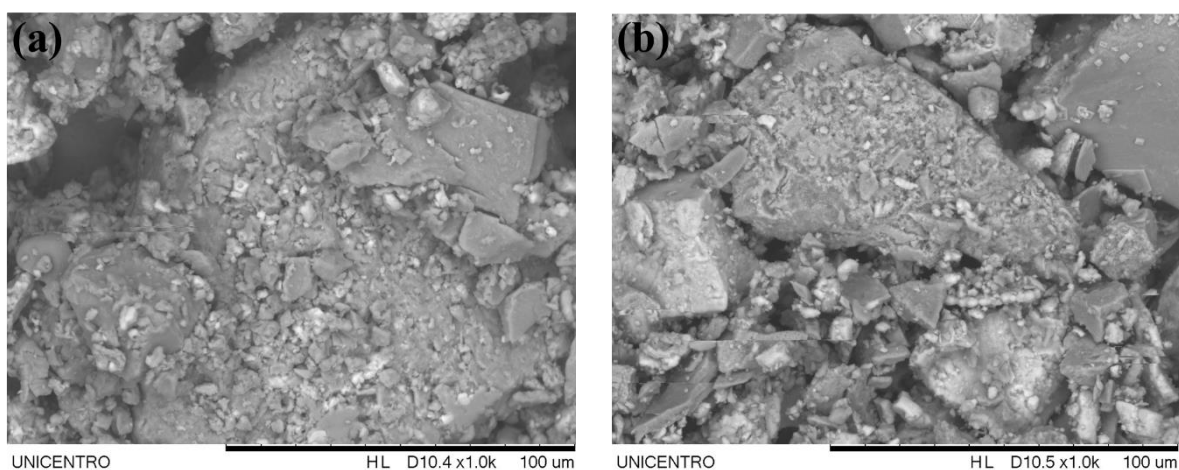
FONTE: A autora (2019).

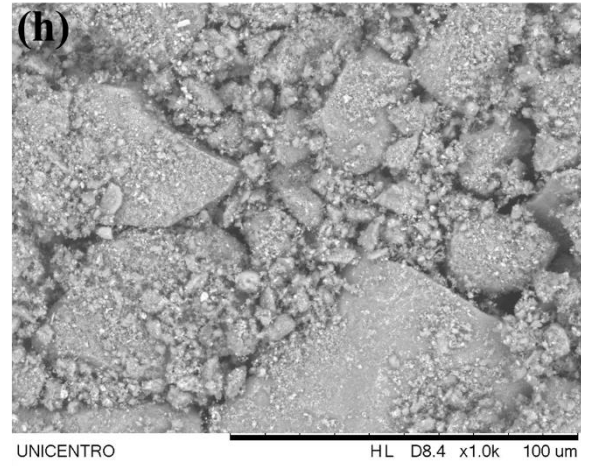
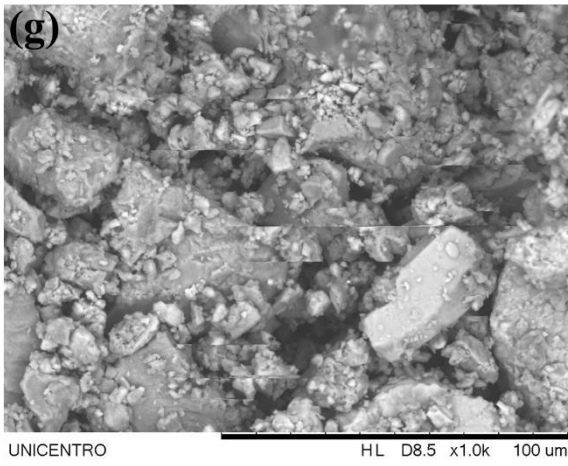
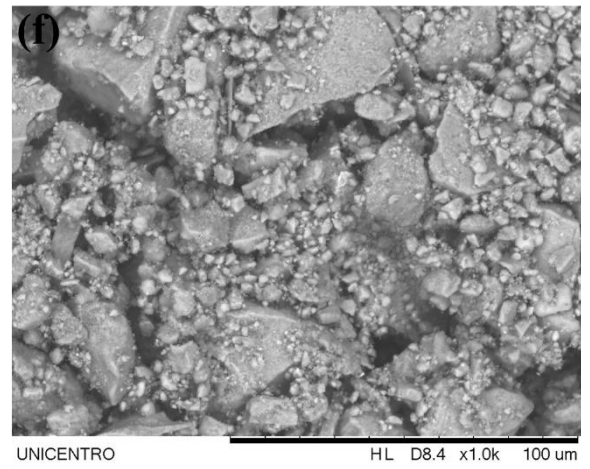
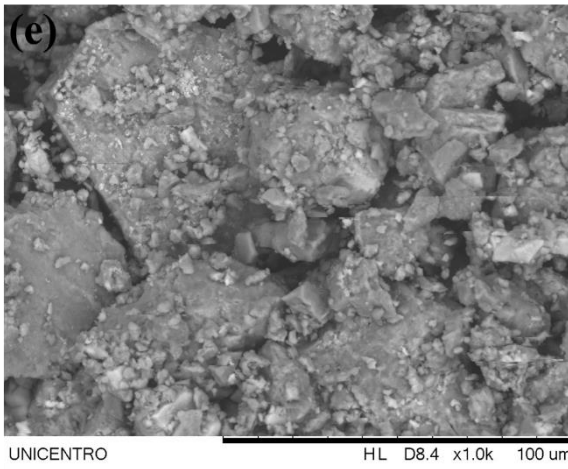
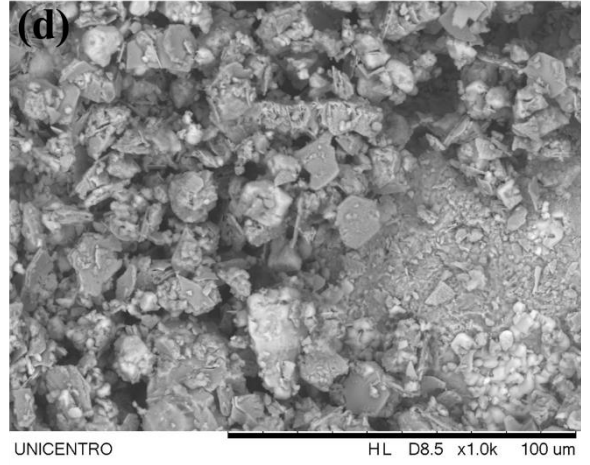
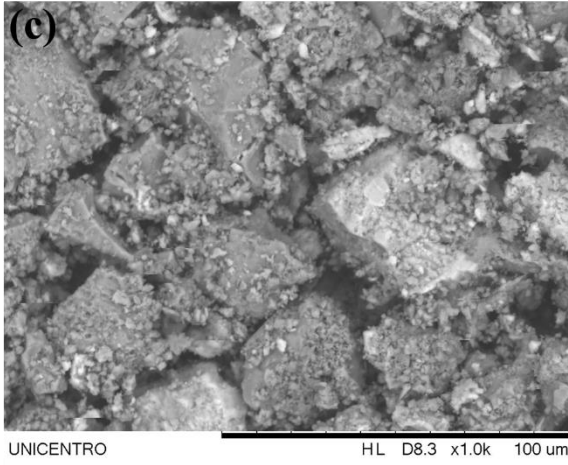
Os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman evidenciam características estruturais que corroboram com a indexação realizada pela difratometria de raios X, confirmando a obtenção de aluminatos e mistura de óxidos para as amostras dopadas com ferro.

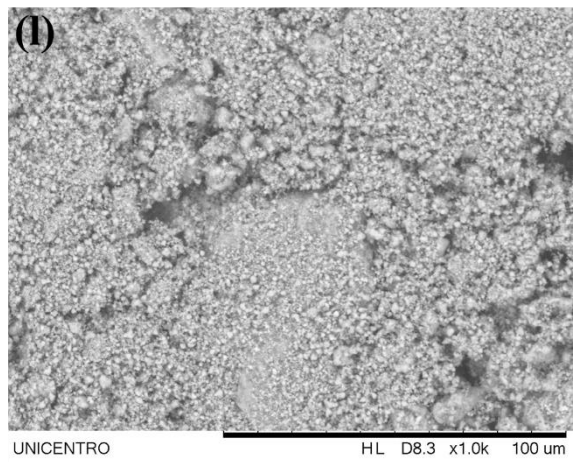
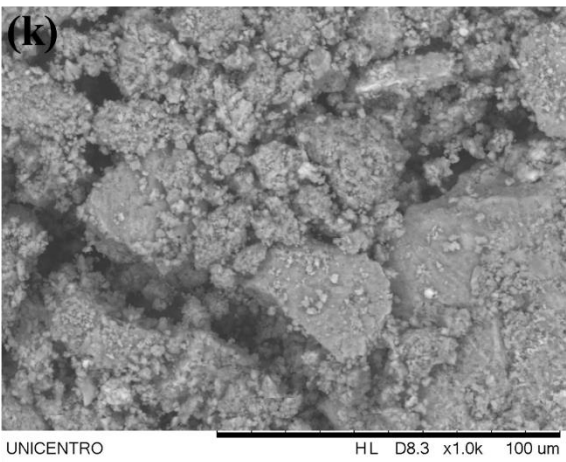
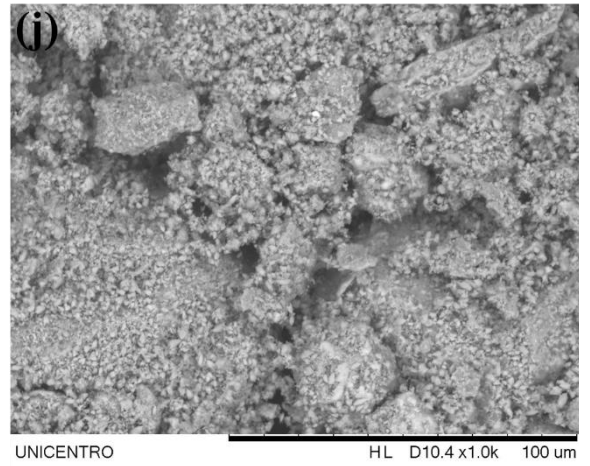
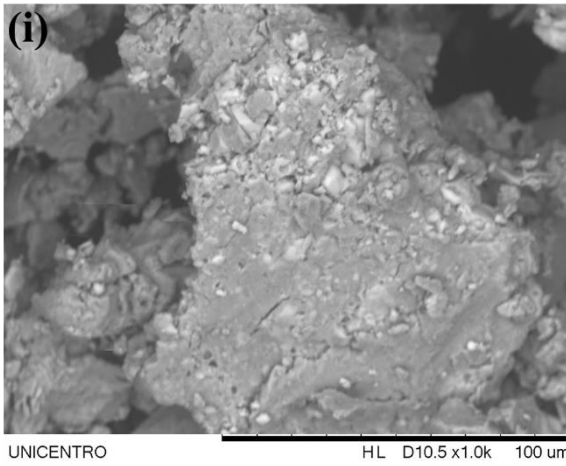
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 23(a) apresenta a morfologia referente a Al70, que se trata do óxido-hidróxido boehmita, em que se observou a formação de cubos irregulares, forma que se manteve após a conversão para óxido de alumínio (Figura 23(b)). A coprecipitação com o íon cromo (Figura 23(c)) resultou numa morfologia semelhante, entretanto com cubos mais definidos, e após a calcinação (Figura 23(d)) ocorreu a diminuição do tamanho desses cubos, indicando que a calcinação afeta o comportamento morfológico das amostras. [101] As amostras dopadas com manganês (Figura 23(e) – Mn-Al70 e Figura 23(f) – Mn-Al1000), ferro (Figura 23(g) – Fe-Al70 e Figura 23(h) – Fe-Al1000) e cobalto (Figura 23(i) – Co-Al70 e Figura 23(j) – Co-Al1000) seguem o mesmo comportamento observado anteriormente, apresentando uma tendência morfológica para os aluminatos obtidos. A inserção do íon Ni^{2+} ocasionou uma morfologia levemente distinta dos demais aluminatos (Figura 23(l)), em que se observou, majoritariamente, a presença de aglomerados de pequenos cubos. De forma geral os aluminatos não variam drasticamente com relação a sua morfologia perante o material branco.

FIGURA 23: MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A 70 E 1000 °C





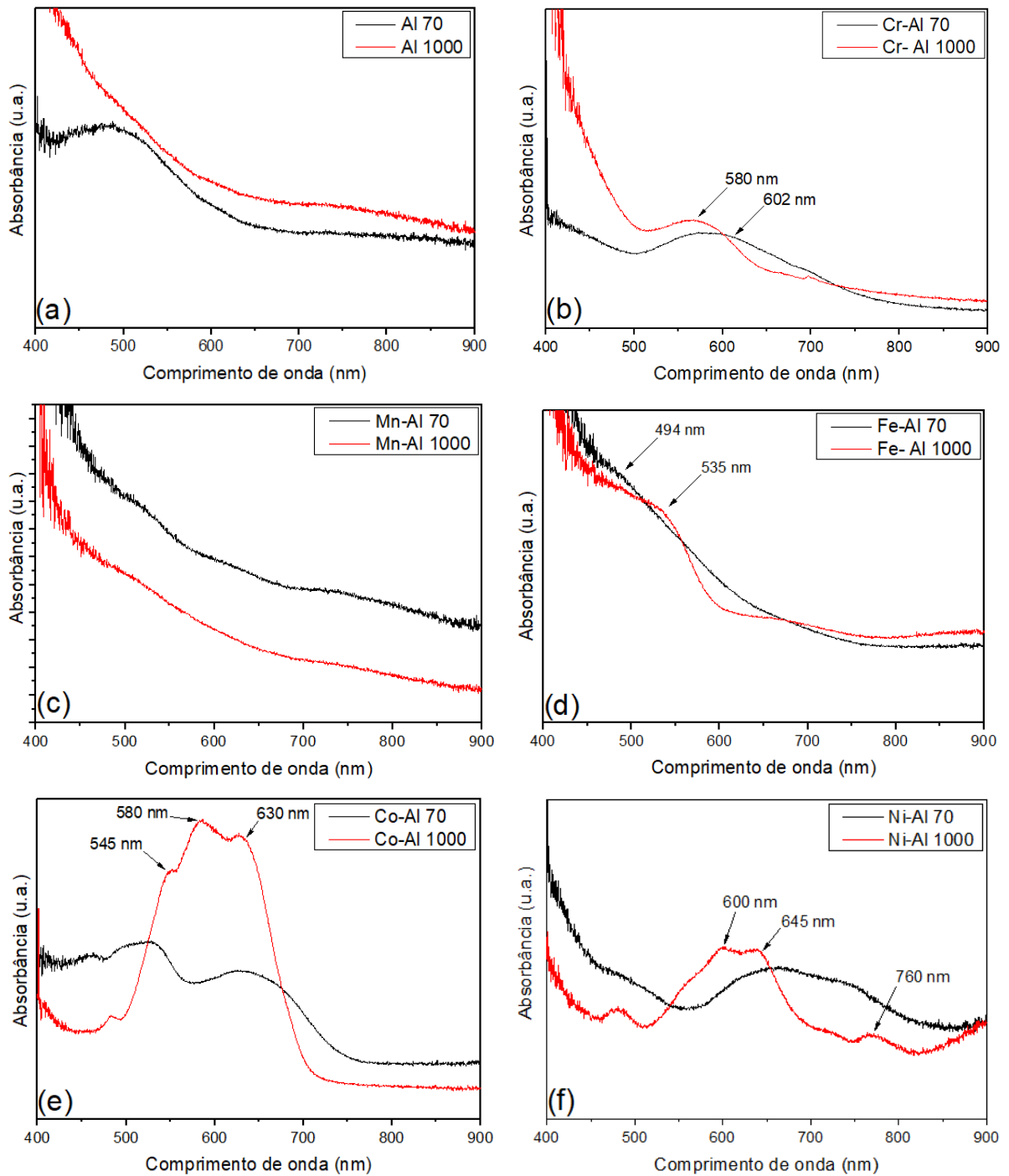


FONTE: A autora
 LEGENDA: a) Al70
 b) Al1000
 c) Cr-Al70
 d) Cr-Al1000
 e) Mn-Al70
 f) Mn-Al1000
 g) Fe-Al70
 h) Fe-Al1000
 i) Co-Al70
 j) Co-Al1000
 k) Ni-Al70
 l) Ni-Al1000

5.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VÍSEL (UV-Vis)

A Figura 24 apresenta os espectros de absorvância obtidos na região do UV-Visível. A Figura 24(a) apresenta os espectros referentes as amostras brancas, que foram preparadas sem a dopagem com metais de transição em ambas as temperaturas de trabalho, que por serem brancas não apresentam bandas. Na Figura 24(b) são apresentados os espectros referentes aos materiais dopados com cromo tratados a 70 e 1000 °C onde se apresentam bandas em aproximadamente 420 nm que foram atribuídas às transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, e em 580-610 nm referentes às transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ do íon Cr^{3+} em coordenadas octaédricas para ambas as temperaturas trabalhadas onde as bandas no aluminato calcinado a 1000 °C apresenta bandas mais acentuadas. [102] A Figura 24(c) apresenta os espectros referentes aos materiais dopados com manganês, o íon $Mn^{2+} d^5$ de spin alto tem as bandas d-d proibidas por spin, desta forma, geralmente apresentam absorções baixas, não tendo sido detectadas nos materiais. [103] Na Figura 24(d) são apresentados os espectros das amostras Fe-Al70 que apresenta uma banda em aproximadamente 490 nm que é atribuída a transferência de carga do oxigênio para o Fe^{3+} em coordenadas octaédricas [104], e Fe-Al1000 que apresenta uma banda em aproximadamente 535 nm, cujo a absorvância indica um processo de dupla excitação referente à transição ${}^6A_1({}^6S) - {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G) - {}^4T_1(G)$ que também é responsável pela coloração vermelha da fase $\alpha-Fe_2O_3$. [105] A Figura 24(e) traz os espectros referentes as amostras dopadas com cobalto. Após a calcinação, ocorreu uma definição das bandas em que no aluminato Co-Al1000 foi observado um tripleto de bandas em aproximadamente 545, 580 e 640 nm que pode ser atribuído a transição ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ que é permitida por spin em organizações tetraédricas com distorção de Jahn-Teller do íon Co^{2+} resultando na sua cor azul.[106] A Figura 24(f) mostra os espectros referentes aos materiais dopados com níquel em que para a amostra tratada a 1000 °C foi observada uma dupla de bandas em aproximadamente 600 e 645 nm que podem ser atribuídas à transição eletrônica ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ que é permitida por spin em íons Ni^{2+} em simetria tetraédrica, assim como a banda em aproximadamente 760 nm. [107]

FIGURA 24: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-Vis)

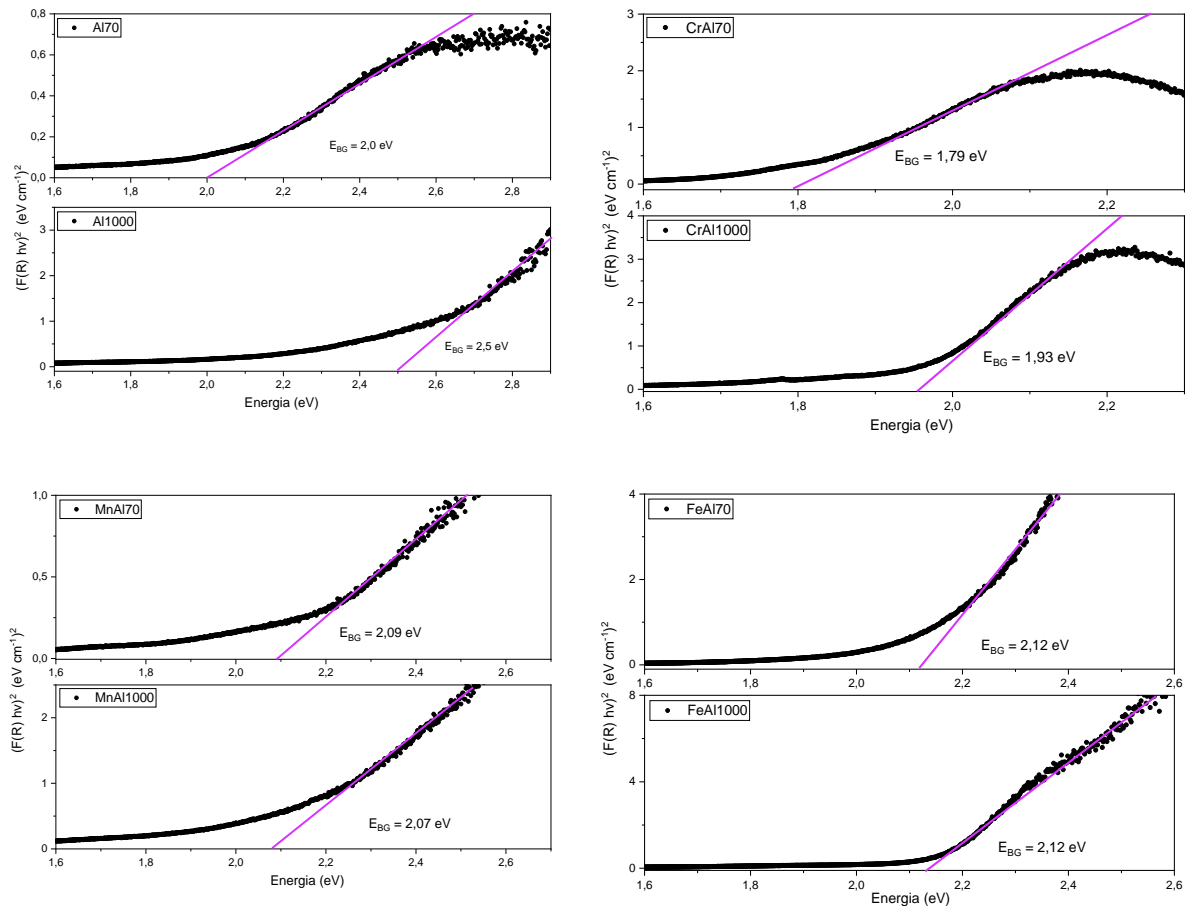


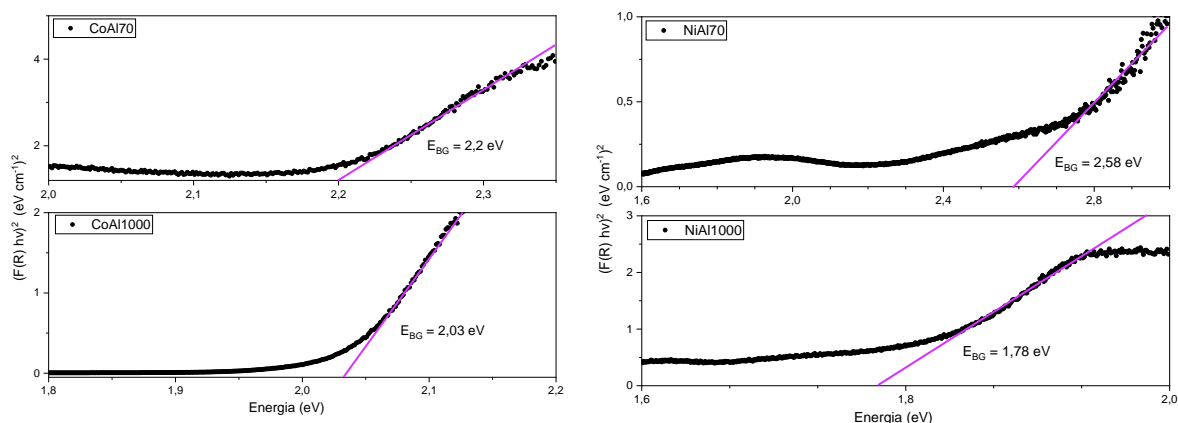
FONTE: A autora (2019)

A Figura 25 apresenta as curvas obtidas por espectroscopia na região do uv-visível dos aluminatos (amostras tratadas a 1000 °C), em que a extrapolação representa o valor estimado referente ao band gap (E_{gap}) por meio do método Kubelka-Munk. [108] Para a matriz branca (1000 °C) o valor estimado foi de 2,5 eV, a dopagem com os metais de transição acabou por diminuir esse valor. A absorção de um fóton de luz acontece devido a excitação de um elétron

de um estado de menor energia para um estado de maior energia. Após isso ocorre a reemissão desse fóton de luz pelo elétron retornar ao seu estado fundamental, assim, a distância entre esses estados é chamada de band gap.[109] Desta forma, quanto menor o band gap, maior a chance dessas transições ocorrerem, relacionando este processo diretamente a variação nos parâmetros colorimétricos, [110] sendo uma das principais causas da variação de cor entre as amostras obtidas. A Tabela 6 apresenta os valores de band gap das amostras, em que, com exceção da amostra branca e da dopada com cromo todos as amostras apresentaram diminuição do valor após a calcinação e, de forma geral, a adição dos íons metálicos fez com que o band gap diminuísse com relação à matriz de alumínio.

FIGURA 25: CURVAS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL COM ESTIMATIVA DE BAND GAP DAS AMOSTRAS (70 E 1000 °C)





FONTE: A autora (2019)

TABELA 6: BAND GAP DOS PIGMENTOS

Pigmento	Band Gap (eV)
Al70	2,00
Al1000	2,50
Cr-Al70	1,79
Cr-Al1000	1,93
Mn-Al70	2,09
Mn-Al1000	2,07
Fe-Al70	2,12
Fe-Al1000	2,12
Co-Al70	2,20
Co-Al1000	2,03
Ni-Al70	2,58
Ni-Al1000	1,78

FONTE: A autora (2019)

5.6 COLORIMETRIA (CIEL*a*b*)

A Tabela 6 apresenta os parâmetros colorimétricos dos aluminatos na forma de pó. O parâmetro L^* indica a luminosidade dos pigmentos, onde o pigmento mais luminoso obtido foi o material dopado com níquel tratado a 70 °C, enquanto o menos luminoso foi obtido com a combinação de alumínio e ferro a 1000 °C. Os parâmetros a^* e b^* dizem respeito a cromaticidade dos pós, onde o a^* apresenta a variação entre vermelho e verde, sendo $+a^*$ tendendo para o vermelho e $-a^*$ tendendo para o verde. O parâmetro b^* segue apontando para $-b^*$ o azul e $+b^*$ para o amarelo. [66]







O valor de C^* é calculado pela equação 3 e representa a saturação da cor das amostras, de forma que, C^* positivo apresenta maior saturação, enquanto C^* negativo demonstra uma menor saturação. [66]







$$C^* = \frac{\sqrt{a^{*2} \cdot b^{*2}}}{2} \quad (\text{Equação 3})$$

No caso dos pigmentos em pó, a coloração mais saturada foi obtida para o aluminato de cobalto tratado a 1000°C. A coloração menos saturada foi observada para o pigmento de alumínio e cromo a 70°C. De forma geral, as colorações com maior saturação foram obtidas para os aluminatos (1000°C).

O valor de ΔE diz respeito a comparação entre as colorações. [74] Na Tabela 6 foi calculada a diferença de cor obtida entre os mesmos pigmentos antes e após o tratamento térmico. A maior variação foi obtida para os aluminatos de cobalto, sendo uma diferença muito forte. A menor diferença foi observada para os aluminatos de manganês, sendo uma diferença classificada como muito clara. A Figura 26 apresenta a distribuição dos pigmentos na forma de pó nos quadrantes do espaço de cor CIEL*a*b*, em que se nota que os materiais obtidos tenderam ao quadrante vermelho/amarelo na sua maioria, apresentando cores de fundo quente, com exceção das amostras dopadas com níquel e do aluminato de cobalto tratado a 1000°C. As colorações geradas pelo software ColorMine com os parâmetros colorimétrico também estão apresentadas na Tabela 7.

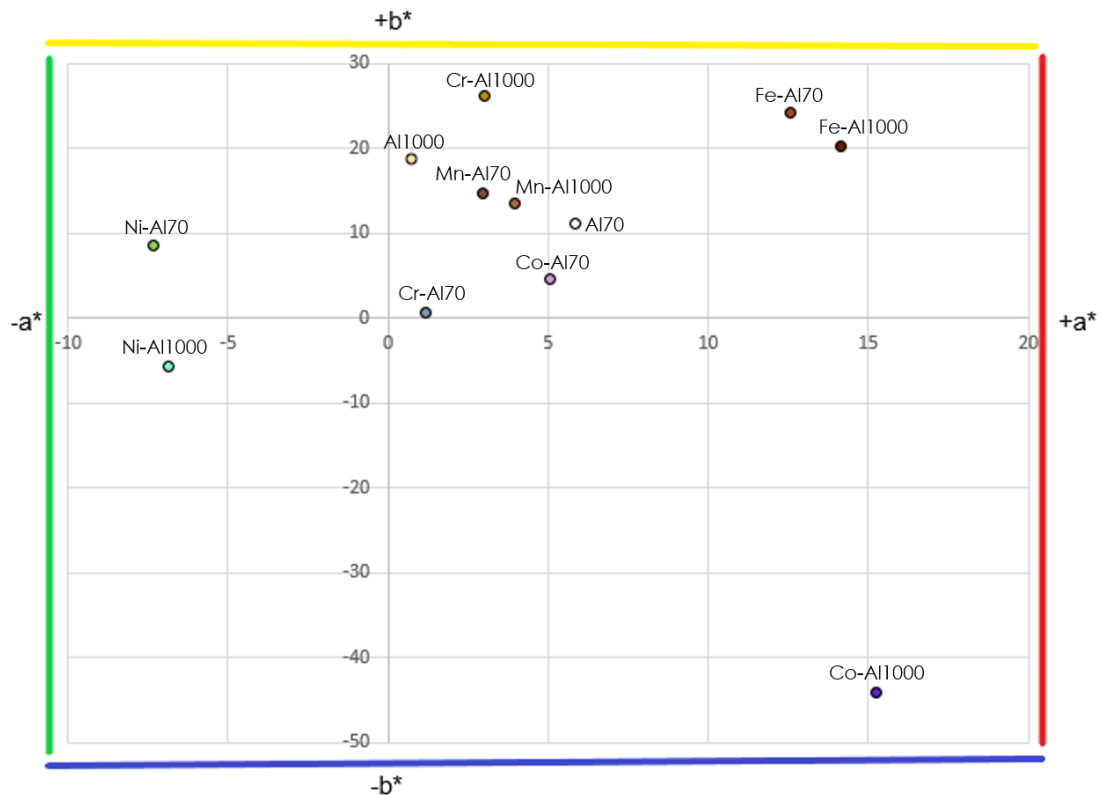
TABELA 7. PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS EM PÓ

Pigmento	L*	a*	b*	C*	Coloração Software	ΔE
Al70	81,91	5,86	11,08	12,53		9,37 Forte
Al1000	80,53	0,72	18,79	18,80		
Cr-Al70	58,19	1,19	0,56	1,32		25,86 Muito forte
Cr-Al1000	61,27	3,00	26,17	26,34		
Mn-Al70	45,85	2,98	14,81	15,11		4,37 Muito claro
Mn-Al1000	41,82	3,98	13,45	14,03		

Fe-Al170	42,36	12,58	24,26	27,33		4,65 Muito claro
Fe-Al1000	40,74	14,12	20,18	24,63		
Co-Al170	64,47	5,06	4,66	6,88		53,92 Muito forte
Co-Al1000	43,76	15,23	-44,07	46,63		
Ni-Al170	85,70	-7,32	8,64	11,32		16,92 Muito forte
Ni-Al1000	76,66	-6,84	-5,65	8,87		

FONTE: A autora (2019)

FIGURA 26: CROMATICIDADE DOS PIGMENTOS NA FORMA DE PÓ



FONTE: A autora (2019)

As colorações obtidas tratam-se de misturas de cores, que podem ser exemplificadas pelo disco de cores. A imagem do disco utilizado para predição das combinações de cores que resultam nas colorações obtidas está apresentada na Figura 27, em que foi observado que a cor

do pigmento Cr-Al70 se trata de uma mistura de azul e preto, enquanto para Cr-Al1000 provém da mistura de amarelo-laranja e preto. A coloração obtida com Mn-Al70 é referente a mistura de violeta com amarelo, assim como Mn-Al1000, diferindo-se principalmente pela luminosidade de cada um. O pigmento Fe-Al70 apresenta coloração resultante da mistura de amarelo-verde com vermelho, e Fe-Al1000 vermelho-laranja misturado com preto. Azul-violeta em mistura com branco resulta na cor obtida no pigmento Co-Al70, enquanto para Co-Al1000 a mistura é de azul-violeta com azul. Em Ni-Al70 a coloração é resultado da mistura de azul-verde com branco e em Ni-Al1000 de azul com branco. Assim, cada variação de tonalidade observada nas cores dos pigmentos, é provinda de uma mistura de cores quentes e frias com as cores primárias (amarelo, vermelho e azul), branco e preto, apresentando variações na saturação em cada cor, assim como variação de luminosidade. A utilização da matriz hospedeira de alumínio proporcionou a obtenção de cores e misturas de cores diferentes para cada metal de transição e temperatura empregados.

FIGURA 27: DISCO DAS CORES



FONTE: Rainbow Brasil (2020)

5.7 APLICAÇÃO

5.7.1 Pigmento

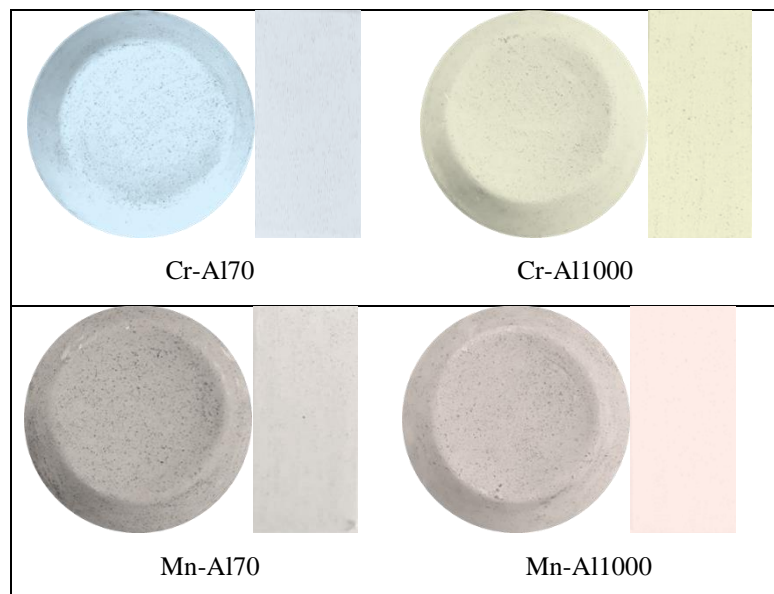
A Figura 28 apresenta a imagem fotográfica da tinta pigmentada com os aluminatos, e a Figura 29 os blocos de gesso e placas de vidro após a aplicação.

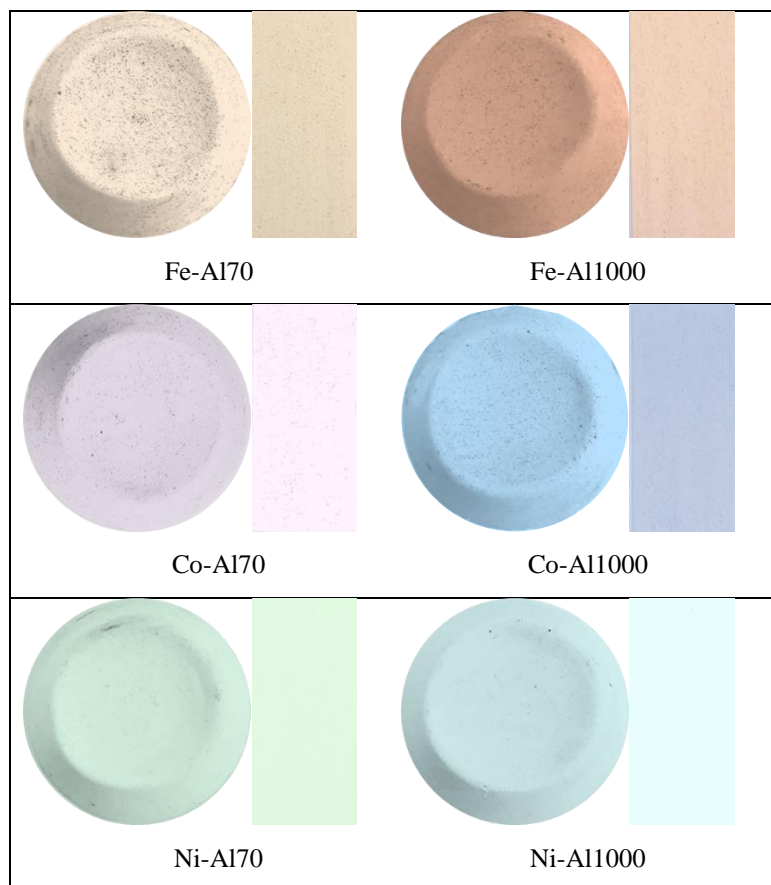
FIGURA 28: IMAGEM FOTOGRÁFICA DAS TINTAS PIGMENTADAS COM OS ALUMINATOS (1000 °C)



FONTE: A autora (2019)

FIGURA 29: IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS BLOCOS E PLACAS PINTADAS COM AS TINTAS PIGMENTADAS















FONTE: A autora (2019)

5.7.1.1 Colorimetria (CIEL*a*b*) dos Pigmentos Aplicados

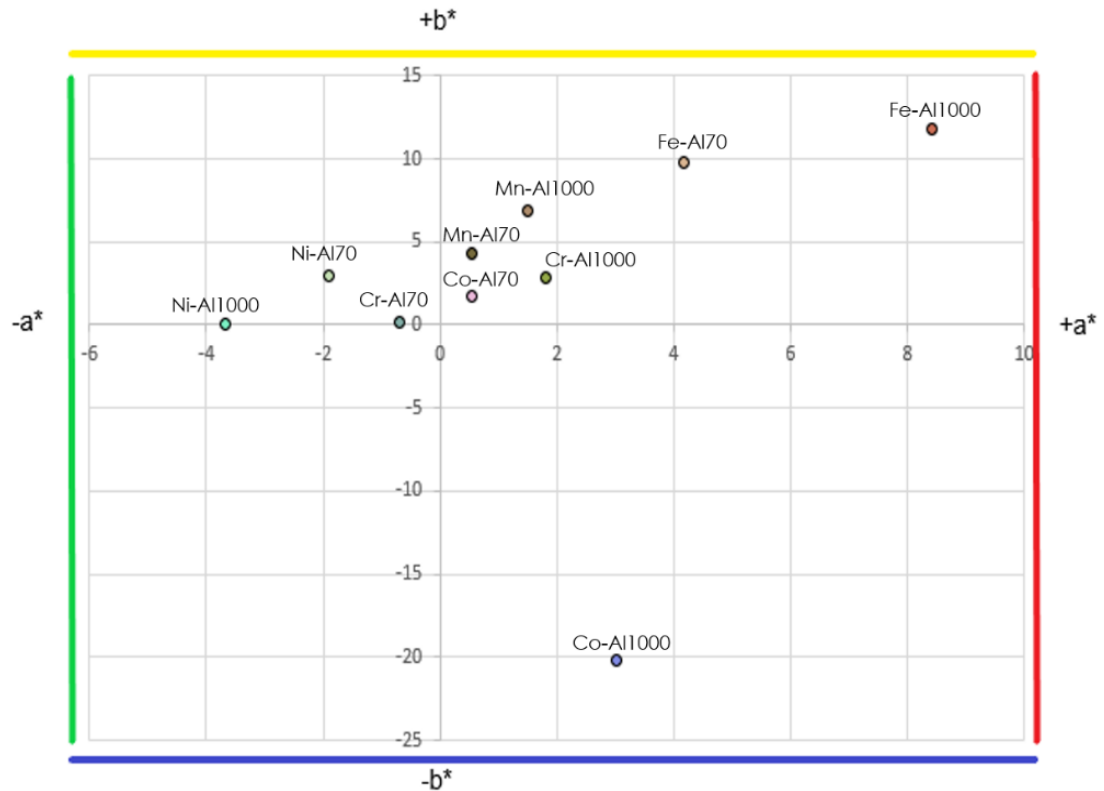
A Tabela 8 apresenta os parâmetros colorimétricos dos materiais após a dispersão em tinta comercial branca e sua aplicação em blocos de gesso. O valor de L^* aumentou em comparação com as amostras na forma de pó (Tabela 7), enquanto os parâmetros a^* e b^* que são responsáveis pela cromaticidade diminuíram assim como a saturação C^* , indicando que a tinta influencia na saturação dos pigmentos devido a sua coloração branca. A Figura 30 apresenta a distribuição dos blocos coloridos entre os quadrantes do espaço de cores CIEL*a*b*, que mostra a diminuição da saturação quando comparada a Figura 26 que apresenta a distribuição na forma de pó. A colorações geradas pelo software ColorMine estão apresentadas na Tabela 8.

TABELA 8. PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA E APLICADOS EM GESSO

Gesso Tinta Branca	L*	a*	b*	C*	Coloração Software	ΔE
Cr-AI70	83,73	-0,68	0,20	0,71		4,27 Muito claro
Cr-AI1000	81,51	1,81	2,86	3,38		
Mn-AI70	74,73	0,54	4,27	4,30		2,76 Claro
Mn-AI1000	74,95	1,51	6,84	7,00		
Fe-AI70	78,37	4,17	9,76	10,61		7,31 Forte
Fe-AI1000	72,80	8,43	11,84	14,53		
Co-AI70	86,20	0,54	1,73	1,81		26,78 Muito forte
Co-AI1000	71,04	3,01	-20,21	20,43		
Ni-AI70	90,25	-1,89	2,94	3,50		5,90 Muito claro
Ni-AI1000	85,44	-3,68	0,04	3,68		

FONTE: A autora (2019)

FIGURA 30: CROMATICIDADE DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA BRANCA



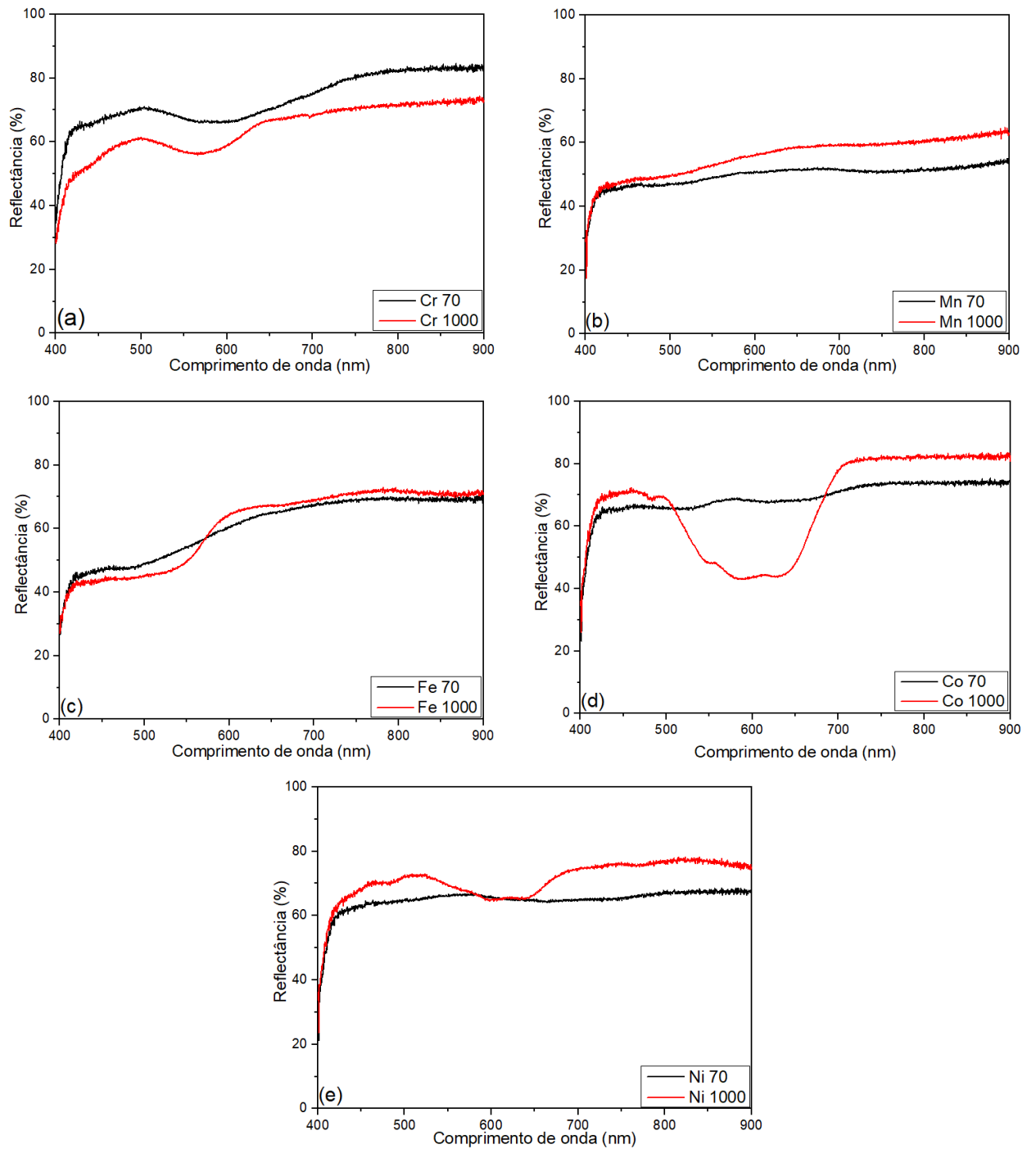
FONTE: A autora (2019)

5.7.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Reflectância na Região do UV-Visível (UV-Vis)

A Figura 31 apresenta os espectros de reflectância dos materiais após a aplicação da tinta pigmentada nos blocos de gesso, que demonstra as regiões do visível em que o gesso pintado está refletindo, indicando assim a coloração apresentada por eles, que foi corroborada pelos dados obtidos com a caracterização colorimétrica. Quanto mais claras as superfícies pintadas, maior a sua reflexão, entretanto, os pigmentos de coloração fria apresentaram uma reflectância maior (Co, Ni e Cr) do que de coloração quente (Fe e Mn), tanto na região do visível quanto na região do infravermelho próximo. O pigmento Co-Al1000 apresentou banda de reflexão mais definida, sendo também o pigmento com coloração mais saturada obtido. [111]

A falta de bandas bem definidas indica a baixa saturação da coloração da tinta com o pigmento disperso, tornando o gesso colorido mais claro e, portanto, com uma reflectância maior.

FIGURA 31: ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-Vis) DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA BRANCA E APLICADOS EM GESSO



FONTE: A autora (2019)

5.7.1.3 Estabilidade de cor

Cerca de 17 meses após a aplicação da tinta pigmentada em gesso foi realizada a colorimetria dos blocos pintados novamente. Os valores foram apresentados na Tabela 9 de maneira comparativa, em que a maior variação foi observada para a amostra Cr-Al70, sendo muito forte, enquanto a menor foi uma diferença considerada clara em Fe-Al1000. De maneira geral, os aluminatos (amostras calcinadas a 1000 °C) mostraram parâmetros colorimétricos mais estáveis, pois após a aplicação não apresentaram variações fortes de cromaticidade, ao contrário das amostras secas a 70 °C, que, com o tempo, perderam a saturação de cor.

TABELA 9. PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS COMPARATIVOS DOS BLOCOS DE GESSO PINTADOS

Gesso Tinta Branca	L*	a*	b*	ΔE
1-Cr-Al70	83,73	-0,68	0,20	8,28
2-Cr-Al70	75,45	-0,81	0,45	Forte
1-Cr-Al1000	81,51	1,81	2,86	3,96
2-Cr-Al1000	77,90	0,89	4,21	Muito Claro
1-Mn-Al70	74,73	0,54	4,27	6,63
2-Mn-Al70	68,15	0,17	5,02	Forte
1-Mn-Al1000	74,95	1,51	6,84	3,33
2-Mn-Al1000	71,76	0,82	7,52	Muito Claro
1-Fe-Al70	78,37	4,17	9,76	4,06
2-Fe-Al70	74,44	3,29	9,22	Muito Claro
1-Fe-Al1000	72,80	8,43	11,84	2,68
2-Fe-Al1000	70,53	7,52	10,75	Claro
1-Co-Al70	86,20	0,54	1,73	6,15
2-Co-Al70	80,08	0,08	2,12	Forte
1-Co-Al1000	71,04	3,01	-20,21	4,43
2-Co-Al1000	68,74	1,88	-16,59	Muito Claro
1-Ni-Al70	90,25	-1,89	2,94	6,59
2-Ni-Al70	83,66	-1,74	2,99	Forte
1-Ni-Al1000	85,44	-3,68	0,04	4,38
2-Ni-Al1000	81,34	-2,96	1,39	Muito Claro

FONTE: A autora (2019).

LEGENDA: 1- Colorimetria realizada em 2018

2- Colorimetria realizada em 2019.

6. CONCLUSÃO

Verificou-se que o método de recuperação do alumínio metálico, bem como a sua coprecipitação com íons de metais de transição foi eficiente para a obtenção de aluminatos coloridos, apresentando uma metodologia com viés sustentável e baixo custo.

Todos os materiais obtidos apresentaram picos referentes a presença de alumínio na fase gibbsita e bayeita, que são obtidas em pHs alcalinos, indicando que o pH escolhido para precipitação não variou drasticamente. A obtenção dos aluminatos após o tratamento térmico a 1000 °C provocou o aumento da cristalinidade e a diminuição do tamanho do cristalito. As micrografias de MEV mostraram que a morfologia dos aluminatos pouco difere da matriz hospedeira, variando apenas no tamanho dos cubos obtidos.

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva mostraram que a proporção experimental de dopante/alumínio se manteve próxima a teórica, sendo esta a adição de 10% de metal colorante. A porcentagem atômica evidenciou que a purificação realizada nas amostras por meio da lavagem a quente minimiza a presença do produto secundário cloreto de sódio (NaCl), corroborando com os dados de difratometria de raios X que não apresentam picos característicos desse sal.

Os espectros de absorção na região do UV-visível apresentaram o arranjo dos íons Co^{2+} e Ni^{2+} em coordenadas tetraédricas enquanto para os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} foram obtidos arranjos octaédricos. Devido a presença de bandas d-d proibidas por spin, o íon Mn^{2+} apresenta absorções baixas que não foram detectadas nos materiais. Os valores de band gap obtidos por Kubelka-Munk para os aluminatos coloridos foram menores do que o encontrado para matriz hospedeira, desta forma, transições eletrônicas apresentam maior probabilidade de acontecer, atribuindo coloração às amostras, conforme corroborado pelas medidas de colorimetria.

Os parâmetros colorimétricos obtidos indicaram a obtenção de pigmentos em todos os quadrantes do espaço de cores CIEL*a*b*, estando concentrados principalmente no quadrante amarelo/vermelho, com valores positivos para a* e b*. Após a aplicação em tinta branca foi observado que os pigmentos tiveram sua saturação diminuída, todavia apresentaram boa dispersão após pulverização rigorosa.

Desta forma, concluiu-se que a metodologia de obtenção de aluminatos coloridos é eficiente, e sua aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos foi satisfatória, pois após a aplicação da tinta pigmentada, os aluminatos mantiveram-se estáveis e apresentaram pouca perda de saturação de cor.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A pesquisa realizada proporcionou a obtenção de conhecimento sobre os aluminatos, tanto na síntese quanto na sua caracterização e estudo de suas propriedades. Assim, por meio das informações obtidas, é possível ampliar a gama de pigmentos produzidos por meio da recuperação de alumínio metálico de descarte, testando novos metais de transição como dopantes e também variando a temperatura de calcinação, a fim de explorar a variação de cores possível a partir de uma mesma combinação. Assim, novos trabalhos podem ser produzidos explorando essas variações.

Além disso, o estudo realizado sugere que os aluminatos apresentam propriedades passíveis de serem utilizadas em outras aplicações. Desta forma, por meio dessa pesquisa, abre-se um amplo leque de ideias para novos estudos.

REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Comissão de Segurança, Saúde, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável da ABAL. **Relatório de Sustentabilidade da Indústria do Alumínio**. São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.abal.org.br/>. Acesso em: 5 de dez. 2019.
- [2] Anaissi, F.J.; Dalpasquale, M.; Mariani, Filipe Quadros; Castro, E.G., Processo de Obtenção de Pigmentos de Óxido de Alumínio e Aluminatos Coloridos a Partir de Cítrica. BR. Pat BR1020150243901, 2015.
- [3] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, n.2, p.281-288, 2005
- [4] SUN, Z. X.; ZHENG, T. T.; BO, Q. B.; DU, M.; FORSLING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.
- [5] MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; ZILKOVÁ, N.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CEJKA, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. **Catalysis Reviews**, v.50, p.222-286, 2008.
- [6] DA SILVA, R. D. R. **Interações de íons sulfato com sais de alumínio em soluções ácidas. Estudos básicos e aplicações ambientais.**, 2011. 125p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [7] AYRES, R.U. Sustainability economics: Where do we stand? **Ecological Economics**, v.67, n.2, p.281-310, 2008.
- [8] LOMASSO, A. L.; DOS SANTOS, B. R.; ANJOS, L. A. da S.; DOS SANTOS, Q. R.; DE CARVALHO, A. C. M. Benefícios e Desafios na Implementação de Reciclagem: Um Estudo de Caso no Centro Mineiro de Referência em Resíduos (CMRR). **Pensar Gestão e Administração**, v.3, n.2, 2015.
- [9] DIAS, R. Gestão ambiental responsabilidade social e sustentabilidade. 2. ed. São Paulo: Atlas S.A., 2011.
- [10] BARBIERI, J. C. Gestão ambiental empresarial. 3. ed. São Paulo: Saraiva, 2011.
- [11] GRIPPI, Sidney. Lixo, reciclagem e sua história. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2001, 166p.
- [12] LEFF, Enrique. Epistemologia ambiental. São Paulo: Cortez Editora, 2001, 240 p.
- [13] CONSTANTINO, V. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. de O.; OLIVEIRA, W. de. Preparação de Compostos de Alumínio a Partir da Bauxita: Considerações Sobre Alguns Aspectos
-

Envolvidos em um Experimento Didático. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.3, p.490-498, 2002.

[14] ETEC. **Alumínio**. Disponível em: <http://www.jorgestreet.com.br/>. Acesso em: 8 dez. 2019.

[15] Cullen JM, Allwood JM. Mapping the global flow of aluminum: from liquid aluminum to end-use goods. *Environ Sci Technol* 2013;47:3057–64.

[16] W.D. Menzie, J.J. Barry, D.I. Bleiwas, E.L. Bray, T.G. Goonan, Grecia Matos **The global flow of aluminum from 2006 through 2025** United States Geological Survey (2010)

[17] International Energy Agency **Energy Technology Perspectives 2012: Pathways to a Clean Energy System** OECD, IEA, Paris (2012)

[18] IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J.-P.; RAJZMANN, M. Study of γ -alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. *Journal of Physical Chemistry*, v.106, n.36, p.9359-9366, 2002.

[19] DAMASCENO, F. C. **Estudo da adsorção de íons ortofosfato em hidróxido de alumínio**. 2009. 79p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia, GO.

[20] WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminium. **Alcoa Technical Paper n° 19 Revised**, Aluminium Company of America, Pittsburgh, PA, 1987.

[21] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **A chemistry of the elements**. ButterwoRth – Heinemann, Oxford, 1997.

[22] BUSCAGLIA, V. et al. Reaction Sintering of Aluminium Titanate: I Effect of MgO Addition. **Journal of the European Ceramic Society**. p. 411-417, 1993.

[23] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**. v.81, n.8, p.1995-2012, 1998.

[24] SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural properties and surfasse characteristics on aluminum oxide powders. *Cerâmicas Avançadas Centro de Pesquisa – Relatório Anual*, v. 9, p. 23-21, 2009.

[25] CAVA, S. S. **Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al₂O₃ Dopado com Cobalto e Cromo**. 2003, 117 p. Monografia (Especialização) - Curso de Pós Graduação em Química, Departamento de Ciências, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

[26] ZIMMER, A. **Influência da Aspersão Térmica Por Plasma e Suas Altas Taxas de Resfriamento na Cristalinidade de Fases do Sistema Al₂O₃-TiO₂-Al₂TiO₅**. 2009, 125 p. Monografia (Especialização) - Curso de Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

- [27] BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008, 130 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós- Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [28] VILLAR, L. F. de S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**. 2002, 50p. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- [29] SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. de., DUTRA, A. J. B.; Bauxita. In: Luz, A. B. & Lins, F. A. F. (eds). Rochas & Minerais Industriais – Usos e Especificações. CETEM-MCT – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2^a ed., p. 311-337, 2008.
- [30] DIAS, T. G., CAXITO, F., C.; Cromo. In: Recursos Minerias de Minas Gerais – RMMG. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, s.a.
- [31] Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert.; Departamento de Petrologia e Metalogenia – UNESP, Rio Claro. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/cromita-chromite/>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2020.
- [32] Mineral Data. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Galaxite.shtml#.XknvDyhKjIV>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020
- [33] Hudson Institute of Mineralogy, Mindat.org. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-1639.html>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020.
- [34] Hudson Institute of Mineralogy, Mindat.org. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-1875.html>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020.
- [35] HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Inorganic Chemistry. 2^a ed. Editora Pearson, 2005.
- [36] AVRAM, C. N.; BRIK, M. G.; GRUIA, A. S. Theoretical calculations of energy levels scheme of Cr³⁺- doped LiAl₅O₈ spinel. **Optoelectronics and advanced materials-rapid communications**. v.4, n.8, p.1127-1130, 2010.
- [37] XU, H. B, et al. Development of a New Cleaner Production Process for Producing Chromic Oxide from Chromite Ore. *Journal of Cleaner Production*, 14: 211, 2006.
- [38] GALINDO, R. et al. New Pink Ceramic Pigment Based on Chromium (IV)- Doped Lutetium Gallium Garnet. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:199, 2007.
- [39] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Crystall. B-Struct.* **47** (1991) 617.
- [40] E. Dörre, *Alumina: Processing, properties, and applications*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
-

- [41] KIESSLING, R.; LANGE, N. Non-metallic inclusions in steel (Part I: Inclusions belonging to pseudo-ternary system MnO-SiO₂-Al₂O₃ and related systems). London, UK: The Iron and Steel Institute, 1964.
- [42] HARRISON, R. J.; REDFERN, S. A. T.; O'NEIL, H. S. C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl₂O₄) from in-situ neutron structure refinements. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9-10, p. 1092-1099, 1998.
- [43] FUKUSHIMA, J.; HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H. Structure and magnetic properties of FeAl₂O₄ synthesized by microwave magnetic field irradiation. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p.41-45, 2013.
- [44] RODRÍGUEZ, E.; CASTILLO, G-A.; CONTRERAS, J.; PUENTE-ORNELAS, R.; AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A.; GARCÍA, L.; GÓMEZ, C. Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in na electrofused MgO-CaZrO₃ refractory brick for the cement industry. **Ceramics International**, v. 38, p. 6769-6775, 2012.
- [45] ANDREOZZI, G. B.; BALDI, G.; BERNARDINI, G. P.; BENEDETTO, F. D.; ROMANELLI, M. ⁵⁷Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p.821-824, 2004.
- [46] DERAZ, N. M. Formation and characterization of cobalto aluminate nano-particles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 4036-4046, 2013
- [47] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. Química Inorgânica. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [48] COSTA, A. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A.; PIMENTEL, P. M.; CÂMARA, M. S. C.; CHANTELE, L. Preparação de pigmentos de aluminato de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 179-185, 2016.
- [49] KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996
- [50] CHO, W.; KAKIHANA, M.; Crystallization of ceramic pigment CoAl₂O₄ nanocrystals from Co-Al metal organic precursors. **Journal Alloys Compounds**, v. 287, p. 87-90, 1999
- [51] ZAYAT, M.; LEVY, D. Blue CoAl₂O₄ particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. **Chemistry of materials**, v. 12, p. 2763-2769, 2000.
- [52] JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEM, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. **Materials Science Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 90, p. 125-132, 2002.
- [43] LIEBERTHAL, M.; KAPLAN, W. D. Processing and properties of Al₂O₃ nanocomposites reinforced with sub-micron Ni and NiAl₂O₄. **Materials Science and Engineering: A**, v. 302, n. 1, p. 83-91, 2001.
-

- [54]. KIM, J. W.; SHIN, P. W.; LEE, M. J.; LEE, S. J. Effect of particle size on the strength of a porous nickel aluminate fabricated by a polymer solution route. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 7, n. 2, p. 117-121, 2006.
- [55] PEELAMEDU, R. D.; ROY, R.; AGRAWAL, D. K. Microwave-induced reaction sintering of NiAl₂O₄. **Materials Letters**, v. 55, n. 4, p. 234-240, 2002.
- [56] MILANEZ, K. W. Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003.
- [57] HERBST, W.; HUNGER, K. Industrial Organic Pigments: production, properties, applications. 3. ed. Weinheim: Wiley, 2004. 672p.
- [58] BONDIOLI, F.; MANFREDINI T.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; Pigmentos Inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4 – 6, p. 13 - 17, 1998.
- [59] BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E.; Colour and art: a brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.
- [60] FAZENDA, J. M. R. Tintas e vernizes: ciência e tecnologia. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2005. 1044p.
- [61] JUNIOR, P. R. G. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; DOS SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos a base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.
- [62] MILANEZ, K. W.; KNISS, C. T.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 107-110, 2005.
- [63] NÚÑEZ, I.; PORÉ, J. V.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; KOZHUKHAROV, V.; CARDA, J. B. Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerâmico pink coral, Fe-ZrSiO₄. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 37, n. 4, p. 291-298, 1998.
- [64] BELINA, P.; SULCOVÁ, P. Utilization of DTA for two-step synthesis of Cu-Mn-Cr spinel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 1, p. 107-110, 2007
- [65] MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, p. 11-18, 1999.
- [66] RADAELLI, M. T. B.; SCHUHB, C.; FEDERIZZI, L.; BACCHI, A.; SPAZZINB, A. O. Propriedades ópticas relacionadas à estética dental. **Journal of Oral Investigations**, v. 1, n. 2, p.22-27, 2012.
- [67] SCARINCI, A. L.; MARINELLI, F. O modelo ondulatório da luz como ferramenta para explicar as causas da cor. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 1, p. 1309-1 – 1309-14, 2014.
-

- [68] PÉREZ, E. A. Apuntes de esmaltes y colores cerâmicos. Valencia: Conselleria de Cultura, Educació i Ciència, 1991, 107p.
- [69] ESQUIVEL, F. J.; CHAI, J.; WOZNIAK, T. W. Color stability of low-fusing porcelain for titanium. *The International Journal of Prosthodontics*, v. 8, n. 5, p. 479 – 485, 1995.
- [70] NOAA. Global climate report - December 2016. 2016. Disponível em: < <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201612> >. Acesso em 19 de mar 2020.
- [71] RANGEL, J. H. G.; SILVA, J. S.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; COSTA, M. G. S.; LONGO, E. Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos a base de Zn_2SiO_4 obtidos por método químico. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 162-167, 2014.
- [72] COOLEY, R. F.; REED, J. S. Equilibrium cation distribution in $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 55, n. 8, p. 395 – 398, 1972.
- [73] MINOLTA, K. **Comunicação precisa da cor**. s.n.t. 63p
- [74] QUINDICI, M. **O Segredo das Cores**. São Paulo: All Print Editora, 2013.
- [75] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.; **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts, Addison- Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [76] BOKHIMI X., et al. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite, **Journal of Solid State Chemistry**. v.159, p. 32-40, 2001.
- [77] HOCH, M.; JOHNSTON, H. L. Formation, stability and crystal structure of the solid aluminium suboxides Al_2O and AlO . **Journal of the American Chemical Society**. v.76, p. 2560-2561, 1954.
- [78] ZIGAN, F., JOSWIG, W., BURGER, N., Die Wassertoffpositionen im Bayerit, $(Al(OH)_3)$. **Zeitschrift Für Kristallographie**. v. 148, p. 255-273, 1978.
- [79] McCAULEY, J. M, GIBBS, G.V., Redetermination of the chromium position in Ruby. **Zeitschrift Für Kristallographie**. v. 135, p. 453-455, 1972.
- [80] MEGAW, H. D., The Crystal structure of hydrargillite $(Al(OH)_3)$. **Zeitschrift Für Kristallographie**. v. 87, p. 185-204, 1934.
- [81] BRENET, J., L'état Actuel des Données Cristallographiques sur les Bioxydes de Manganèse. **Bulletin de Minéralogie**. v. 230, p. 1360-1362, 1950.
- [82] ESSENE, E. J., PEACOR, D. R., Crystal chemistry and petrology of coexisting galaxite and jacobsite and other spinel solutions and solvi. **American Mineralogist**. v. 68, p. 449-455, 1983.
- [83] FINGER, L. W., HAZEN, R. M. Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , and V_2O_3 to 50 kbars. **Journal of Applied Physics**. v. 51, p. 5362-5367, 1980.
-

- [84] O'NEILL, H. St. C., Temperature dependence of the cation distribution in CoAl_2O_4 spinel. **European Journal of Mineralogy**. v. 6, p. 603-609, 1994.
- [85] ROTHBAUER, R., ZIGAN, F., O'DANIEL, H., Verfeinerung der struktur des bayerits. **Zeitschrift Für Kristallographie**. v. 125, p. 317-331, 1967.
- [86] O'NEILL, H. St. C., DOLLASE, W. A., ROSS, C. R., Temperature dependence of the cation distribution in nickel aluminate (NiAl_2O_4) spinel: a powder XRD study. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 18, p. 302-319, 1991.
- [87] DA SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. 2013. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
- [88] SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**. v.22, n.1-2, p.109-113, 1995.
- [89] PRIYA, G. K. et al. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Materials Science Letters**. v.16, n. 19, p. 1584-1587, 1997.
- [90] NIESSEN, A. M. A. **Caso de estudo: cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro provenientes do Castro de Azougada**. 2010, 75. Dissertação (Mestrado em Conservação e Restauro) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [91] STELLE, F. E. **Estudo do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades dos pigmentos de Al_2O_3 dopado com íons cobalto**. 2017, 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta grossa, 2017.
- [92] LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres**. 2005, 99 p. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Univesidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [93] JCPDS. **JCPDS-International Center for Diffraction Data**. 2.1 2000.
- [94] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbono. **Physical Review B**. v. 61, n. 20, 2000.
- [95] WELLS, A.F. **Structural Inorganic Chemistry**, Oxford Univ. press (Clarendon), London/New York, 1975.
- [96] HYDE, B. G.; ANDERSSON, S. **Inorganic Crystal Structures**. Wiley, New York, 1989.
- [97] DELCIUS, J. C.; HEXTER, R. M. **Molecular vibration in crystals**, McGraw-Hill, New York, 1977.
-

- [98] JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; GOODWIN JR., J. C. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**. v.204, n.1, p.98-109, 2001.
- [99] BOUCHARD, M.; GAMBARDELLA, A. Raman microscopy study of synthetic cobalto blue spinels used in the field of art. **Journal of Raman Spectroscopy**. v.41, n.11, p.1477-1485, 2010.
- [100] CHAN, S. S.; WACHS, I. E. In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**. v.103. n.1, p.224-227, 1987.
- [101] AARÃO, G. M.; SCHOLZ, R. Caracterização química, espectroscópica e microtextural de feldspatos piroexpansíveis para possível aplicação nas indústrias de cerâmica de revestimento e vidreira. **Cerâmica**. v.62, p. 206-214, 2016
- [102] RAMANAN, S. R., GANGULI, D., **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 212, nº 3, p. 299 – 302, 1997.
- [103] OLIVEIRA, C. G. **Síntese e caracterização de complexos de metais da primeira série do bloco d com tiossemicarbazonas para investigar seu potencial contra Mycobacterium tuberculosis**. 2013. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [104] GURGUL, J. et al. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV-Vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.168, p.1-6, 2013
- [105] SAYED, F. N., POLSHETTIWAR, V. Facile and sustainable synthesis of shaped iron oxide nanoparticles: Effect of iron precursor salts on the shapes of iron oxides. **Scientific Reports**, v.5, n. 9733, 2015.
- [106] RANGAPPA, D. et al. Transparent CoAl₂O₄ Hybrid Nano Pigment by Organic Ligand-Assisted Supercritical Water. **Journal of the American Chemical Society**. v.129, p.11061-11066, 2007.
- [107] MORALES-MARÍN, A. et al. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.244, p.931-945, 2019.
- [108] MYRICK, M. L. et al. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.46, n.2, p. 140-165, 2011.
- [109] CALLISTER, Jr. W. D.; **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley and Sons, 2007.
- [110] FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v.418, n.1-2, p.255-258, 2006.
-

[111] CASTRO, A. P. de A. S. et al. Medidas de reflectância de cores de tintas através de análise espectral. **Ambiente Construído**. v.3, n.2, p. 69-76, 2003.
