



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 653

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS
ULTRAMARINOS DERIVADOS DE REJEITO DE CAULIM
USANDO UM DOE 2³ COMPLETO**

Dissertação apresentada por:

GEYNA EVELLYN SILVA DE JESUS

Orientador: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM – PARÁ
2024**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J58o Jesus, Geyna Evellyn Silva de.
Otimização da síntese de pigmentos zeolíticos ultramarinos derivados de rejeito de caulim usando um DOE 2³ completo / Geyna Evellyn Silva de Jesus. — 2024.
xviii,67 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^ª. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2024.

1. Zeólita A. 2. Sodalita. 3. Planejamento fatorial completo. 4.
Composto central. 5. Ultramar. I. Título.

CDD 553.6109811



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS
ULTRAMARINOS DERIVADOS DE REJEITO DE CAULIM
USANDO UM DOE 2³ COMPLETO**

Dissertação apresentada por:

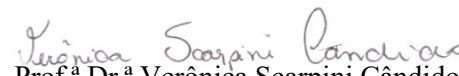
GEYNA EVELLYN SILVA DE JESUS

**Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA, linha de pesquisa em MINERALOGIA E GEOQUÍMICA.**

Data de Aprovação: 03 / 07 / 2024

Banca Examinadora:


Prof.^a Dr.^a Simone Patricia Aranha da Paz
(Orientadora – UFPA)


Prof.^a Dr.^a Verônica Scarpini Cândido
(Membro – UFPA)


Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho ao autor e consumidor
da minha fé, Jesus Cristo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que é minha força e alegria em todos os momentos. Ele me resgatou e me deu uma nova vida. Obrigada, meu Pai Amado, por tantas bênçãos e por estar ao meu lado em cada desafio deste mestrado.

Agradeço ao CNPq por me conceder a bolsa que contribuiu para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Elizabete e Geraldo, por nunca medirem esforços para que eu tivesse acesso a todas as oportunidades que surgiram em minha vida. À minha mãe amada, Elizabete, todas as minhas conquistas são suas também, a senhora sempre será minha inspiração.

Ao meu noivo, meu amor, Reinaldo Aquino, obrigada por todo o apoio, por enfrentar comigo os desafios deste mestrado, pelas longas conversas, por sempre me ouvir quando os medos surgiam, por me encorajar e por se dispor a estudar comigo assuntos que divergem da sua área. Agradeço a Deus por nos permitir viver o melhor capítulo de nossas vidas com nosso valioso presente, nosso filho(a).

Aos meus avós, Boaventura e Zozimar, por me inspirarem a não desistir, por representarem toda a trajetória da nossa família e por terem sido mais que avós, também foram pais para mim. Ao meu avô Boaventura, você sempre será meu exemplo de força e fé em Deus.

Aos meus tios, Edejofre e Rose, obrigada por todos os conselhos, por vibrarem a cada uma das minhas conquistas e por serem meus incentivadores.

Ao meu tio e pai, Flávio, obrigada pelo seu amor, suas orações e por sempre acreditar que eu conseguiria chegar até o fim deste curso.

Ao meu irmão Gedson, você é meu irmão amado. Que Deus seja seu escudo e proteção, e que você seja sempre abençoado em todos os seus caminhos. Você é incrivelmente inteligente e capaz de alcançar qualquer sonho que desejar.

À minha irmã Ilana e prima Daniela, agradeço por estarem sempre ao meu lado, vibrando com todas as minhas conquistas. Vocês são verdadeiras luzes em minha vida e sou imensamente grata por tê-las comigo.

Aos meus sogros, Reinaldo e Odaléia, obrigada por todo o apoio que me deram ao longo deste mestrado. Tenho um carinho enorme por vocês.

À minha Professora orientadora, Simone Paz, expresso minha gratidão pela oportunidade de ser sua orientanda. Agradeço por ter insistido e acreditado em mim, por ser uma incentivadora incansável e por ter sido uma inspiração como profissional. Meu respeito e admiração sempre serão imensos pela senhora. Uma professora brilhante e todos os seus ensinamentos permanecerão para sempre em minha vida.

Ao Professor Rômulo Angélica, agradeço por todos os ensinamentos, pelas aulas incríveis e por demonstrar constantemente seu amor pelo ensino. Sou grata pela oportunidade de ter aprendido tanto e por ter sido inspirada a buscar conhecimento em todas as suas aulas.

Às minhas amigas Andréia Oliveira e Lesley Santos, quero expressar minha profunda gratidão. Vocês foram verdadeiros presentes durante todo este mestrado. Agradeço por toda ajuda, troca de conhecimentos e pelas longas conversas que tivemos, indo muito além dos assuntos do laboratório.

Aos meus amigos do laboratório, Raiane, Joana, Aldemir, Alcineide, Carla, Alan, Kamilla, Ivanilson, Kadu, Wesley (in memoriam), Luan e Wagner, obrigada por toda a ajuda ao longo desse mestrado, pelas conversas, pelas trocas de conhecimento. Trabalhar com vocês tornou o processo mais leve.

Ao meu amigo Paulo Victor, que me ajudou no início a ingressar no processo seletivo, obrigada pela amizade e pela ajuda em algumas análises.

Aos meus amigos Alana, Fernanda, Jéssica e Marcelo, obrigada por estarem sempre presentes, por celebrarem minhas conquistas. Amo vocês. Um agradecimento especial à minha amiga Fernanda, que me ajudou na realização de uma análise crucial para o meu trabalho. Obrigada, linda.

Aos amigos que fiz no Instituto de Geociências, Natália e Cleiton, agradeço pelos conhecimentos, pela ajuda e pelos momentos compartilhados.

A todos que não citei aqui, mas que me ajudaram de alguma forma, sou extremamente grata. Que Deus abençoe cada um.

“Porque estou certo de que, nem a morte, nem a vida, nem os anjos, nem os principados, nem as potestades, nem o presente, nem o porvir; nem a altura, nem a profundidade, nem alguma outra criatura nos poderá separar do amor de Deus, que está em Cristo Jesus nosso Senhor.”

(Romanos 8:38-39)

RESUMO

O Estado do Pará é reconhecido como um importante centro de produção de caulim para cobertura de papel, resultando em uma considerável quantidade de rejeitos, compostos principalmente por caulinita. Grupos de pesquisa da Universidade Federal do Pará têm explorado o uso desses rejeitos como uma fonte alternativa de silício e alumínio na síntese de zeólitas, em particular a zeólita A, que possui potencial para a produção de pigmentos ultramarinos. Esses pigmentos inorgânicos são altamente valorizados devido à sua cor azul profunda e à sua boa estabilidade química e física. As zeólitas LTA e sodalita são as principais estruturas cristalinas envolvidas nesse processo, com os radicais aniônicos S_3^- sendo responsáveis pela cor azul. O processo de síntese inclui a calcinação da zeólita com enxofre e carbonato de sódio, resultando na difusão dos polissulfetos de sódio pelos poros da zeólita e na produção de pigmentos com variações de cor dependendo das condições de síntese. O objetivo do estudo foi compreender como a estrutura cristalina das zeólitas (zeólita LTA e sodalita) afeta a cor do pigmento e propor uma otimização para a síntese mais eficiente desses pigmentos. Para alcançar esses objetivos, uma metodologia de planejamento experimental sequencial (DOE) foi aplicada. Um Planejamento Fatorial Completo seguido de um Composto Central foi utilizado para identificar os fatores significativos e influentes no processo de obtenção da cor azul ultramar. Para a otimização, empregou-se a metodologia de superfície de resposta em conjunto com a função Solver do Excel. A resposta obtida foi a cor e os fatores foram temperatura, tempo e razão S/Na_2CO_4 . As análises que embasaram a discussão cristalóquímica foram: espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) distribuição de tamanho de partícula (DTP), ponto de carga zero (PCZ) e espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis, e para a classificação das cores usou-se o Sistema de Cores Munsell. As análises cristalóquímicas dos pigmentos obtidos a partir da zeólita-LTA revelaram a inserção dos cromóforos S_3^- na estrutura zeolítica, o que foi corroborado pelas análises FTIR e DSC-TG, destacando-se picos característicos dessas fases. A espectroscopia de UV-Vis revelou a presença tanto dos cromóforos S_2^- (associados à tonalidade verde) quanto dos S_3^- (associados ao azul), sendo que o produto otimizado apresentou uma concentração mais elevada do cromóforo S_3^- , indicando a eficácia do planejamento. Por outro lado, a análise de UV-Vis do pigmento derivado da sodalita não mostrou os picos característicos dos cromóforos de interesse. Por fim, essa pesquisa assume uma relevância significativa no contexto global dos impactos ambientais

resultantes da geração de resíduos, oferecendo uma alternativa promissora para a gestão do resíduo de caulim e a produção do pigmento sintético ultramarino. A síntese desse pigmento a partir da zeólita-LTA representa uma abordagem ambientalmente mais sustentável, devido à redução quase nula das emissões de óxidos de enxofre, posicionando-se como uma solução viável e ecologicamente consciente para a obtenção desse tipo de pigmento.

Palavras-chave: zeólita A; sodalita; planejamento fatorial completo; composto central; ultramar.

ABSTRACT

The state of Pará is recognized as an important center for kaolin production for paper coating, resulting in a significant amount of waste, mainly composed of kaolinite. Research groups at the Federal University of Pará have been exploring the use of this waste as an alternative source of silicon and aluminum in the synthesis of zeolites, particularly zeolite A, which has the potential for producing ultramarine pigments. These inorganic pigments are highly valued due to their deep blue color and good chemical and physical stability. LTA and sodalite zeolites are the main crystalline structures involved in this process, with the S^{3-} anionic radicals responsible for the blue color. The synthesis process involves calcination of the zeolite with sulfur and sodium carbonate, resulting in the diffusion of sodium polysulfides through the zeolite pores and the production of pigments with color variations depending on the synthesis conditions. The aim of the study was to understand how the crystalline structure of zeolites (LTA zeolite and sodalite) affects the pigment color and to propose an optimization for the more efficient synthesis of these pigments. To achieve these objectives, a sequential experimental design methodology (DOE) was applied. A Full Factorial Design followed by a Central Composite Design was used to identify the significant and influential factors in obtaining the ultramarine blue color. For optimization, the response surface methodology was employed in conjunction with the Excel Solver function. The response obtained was color, and the factors were temperature, time, and S/Na₂CO₄ ratio. The analyses that supported the crystallochemical discussion were: Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetry (TG), particle size distribution (PSD), zero point charge (ZPC), and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, and Munsell Color System was used for color classification. The crystallochemical analyses of the pigments obtained from LTA zeolite revealed the insertion of S^{3-} chromophores into the zeolitic structure, which was corroborated by FTIR and DSC-TG analyses, highlighting characteristic peaks of these phases. UV-Vis spectroscopy revealed the presence of both S^{2-} (associated with green hue) and S^{3-} (associated with blue hue) chromophores, with the optimized product showing a higher concentration of S^{3-} chromophore, indicating the effectiveness of the planning. On the other hand, UV-Vis analysis of the pigment derived from sodalite did not show characteristic peaks of the chromophores of interest. Finally, this research assumes significant relevance in the global context of environmental impacts resulting from waste generation, offering a promising alternative for the management of kaolin waste and the production of synthetic

ultramarine pigment. The synthesis of this pigment from LTA zeolite represents a more environmentally sustainable approach due to the almost negligible reduction in sulfur oxide emissions, positioning itself as a viable and environmentally conscious solution for obtaining this type of pigment.

Keywords: zeolite A; sodalite; full factorial design; central compound; ultramarine.