



**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:

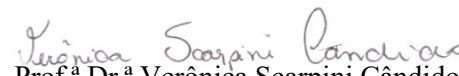
GEYNA EVELLYN SILVA DE JESUS

**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.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização das áreas do SGB/CPRM no projeto Rio Capim. Fonte: Serviço Geológico do Brasil-SGB.CPRM (2022).	6
Figura 2 - Adaptação esquemática da seção longitudinal da região do Rio Capim (Carneiro 2003).	7
Figura 3 - Variação de algumas propriedades do caulim ao longo de um perfil típico na mina de Ipixuna (Teixeira 2015).	8
Figura 4 - - a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M ⁺) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo Al Fonte: (Martins <i>et al.</i> 2006).	11
Figura 5 - Tamanho de abertura dos poros de uma zeólita definido pelo número de átomos T do anel. Fonte: (Gianetto <i>et al.</i> 1990).	12
Figura 6 - Unidades de construção secundária. Fonte: repositorio.unesp.br	12
Figura 7 - Estrutura da Zeólita A com suas unidades de construção secundárias. Fonte: Wakihara <i>et al.</i> , 2005.	13
Figura 8 - β – cavidade sodalita à direita e estrutura da sodalita à esquerda (Khajavi 2007). .	14
Figura 9 - Sodalita: mineral bruto, à esquerda; no centro, sodalita polida e à direita uma amostra de sodalita sintética (Mascarenhas <i>et al.</i> 2001).	15
Figura 10 - Esquema do beneficiamento do caulim na mina de Ipixuna do Pará.	20
Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese.	22
Figura 12 - Classificação pelo Sistema de Cores Munsell para a cor em destaque. Fonte: (Munsell System 2013).	28
Figura 13 – Difratoograma de raios X do Rejeito de Caulim.	31
Figura 14 – Difratoograma de raios X da zeólita LTA.	31
Figura 15 – Difratoograma de raios X da sodalita.	32
Figura 16 - Micrografias com EDS do material de partida e dos produtos de síntese: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.	33
Figura 17 - Distribuição de tamanho de partícula das amostras: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.	35
Figura 18 - Gráficos referentes ao PCZ e Mobilidade eletroforética: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.	37
Figura 19 - Curvas de DSC e TG das amostras: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.	39

Figura 20 - Espectros vibracionais por ATR e Transmitância: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita LTA e c) Sodalita.....	42
Figura 21 - Escala de 1 a 10 para a cor azul (imagem ilustrativa).	42
Figura 22 - Classificação dos pigmentos segundo o sistema de cor de Munsell com suas respectivas ordens na matriz do experimento composto central.....	46
Figura 23 - (a) Gráfico de superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtido para otimização das variáveis.	49
Figura 24 - Região ótima do pigmento tipo ultramar a partir da zeólita-LTA.....	50
Figura 25 – Difrátogramas de raios X com os produtos de pigmentação: a) P1-LTA, P2-LTA e P3-LTA; e b) P4-SOD.....	53
Figura 26 - Micrografias com EDS dos pigmentos zeolíticos: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e c) P4-SOD.....	55
Figura 27 - Gráficos de PCZ e Mobilidade eletroforética dos pigmentos: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e d) P4-SOD.....	57
Figura 28 - Curvas de DSC e TG das amostras: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e d) P4-SOD.....	60
Figura 29 - Espectros vibracionais por ATR e Transmitância: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e P4-SOD.....	62
Figura 30 - Espectros ultravioleta das amostras P1-LTA, P2-LTA, P3-LTA e P4-SOD.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.	11
Tabela 2 - Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo com as variáveis codificadas.	25
Tabela 3 - Variáveis e seus respectivos valores reais.	26
Tabela 4 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento composto central.	27
Tabela 5 - Composição química do Rejeito de Caulim.	29
Tabela 6 - Composição química da zeólita-LTA e da sodalita.	30
Tabela 7 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento fatorial completo.	43
Tabela 8 - Efeitos dos fatores calculados.	43
Tabela 9 - Contribuição que cada efeito exercer sobre a soma dos quadrados dos efeitos.	44
Tabela 10 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento composto central. ..	45
Tabela 11 - Descrição sucinta das SQ da tabela Anova.	47
Tabela 12 - Descrição sucinta das SQ da tabela Anova para o modelo recalculado.	48
Tabela 13 - Coeficientes (Coef) e seus intervalos de confiança (IC).	50
Tabela 14 - Região ótima para o pigmento tipo ultramar a partir da zeólita-LTA com seus valores codificados e reais.	50
Tabela 15 - Nomenclatura e parâmetros de síntese dos pigmentos.	51
Tabela 16 - Identificação e fotografias dos produtos pigmentados.	51
Tabela 17 - Composição química dos pigmentos zeolíticos tipo ultramar.	52

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	3
2 OBJETIVOS	5
2.1 GERAL	5
2.2 ESPECÍFICOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 GEOLOGIA DO CAULIM DO CAPIM.....	6
3.2 CAULIM	8
3.3 ZEÓLITAS	9
3.3.1 Estrutura e classificação das zeólitas	10
3.3.2 Zeólita LTA	13
3.3.3 Sodalita	14
3.4 PIGMENTOS ULTRAMARINOS.....	15
3.5 SÍNTESE DE PIGMENTOS ULTRAMAR A PARTIR DE ZEÓLITA LTA	16
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTOS: UM BREVE CONCEITO	17
3.6.1 Planejamento fatorial completo	18
3.6.2 Planejamento composto central	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 MATERIAIS	20
4.1.1 Rejeito de Caulim	20
4.2 MÉTODOS	21
4.2.2 Síntese de zeólita LTA e sodalita	21
4.2.3 Síntese de pigmentos zeolíticos	21
4.3 ANÁLISES	22
4.3.1 Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX)	22
4.3.2 Difratometria de raios-X	22

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)	23
4.3.4 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)	23
4.3.5 Potencial de Carga Zero (PCZ)	23
4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)	24
4.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	24
4.3.8 Espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis	24
4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS TIPO ULTRAMAR	24
4.4.1 Planejamento fatorial completo	25
4.4.2 Planejamento Composto Central	26
4.5 CLASSIFICAÇÃO DE CORES MUNSELL	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA (REJEITO DE CAULIM E ZEÓLITAS)	29
5.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)	29
5.1.2 Difratomia de raios-X	30
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	32
5.1.4 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)	34
5.1.5 Potencial de carga zero (PCZ)	35
5.1.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)	37
5.1.7 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)	39
5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO PIGMENTO ULTRAMAR	42
5.2.1 Planejamento Fatorial Completo	42
5.2.2 Planejamento Composto Central	44
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIGMENTADOS	51
5.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)	51
5.3.2 Difratomia de raios-X	52
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	53
5.3.4 Potencial de carga zero (PCZ)	55
5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)	57
5.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)	60

5.3.7 Espectroscopia de refletância difusa por UV	62
6 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O Estado do Pará abriga duas grandes indústrias dedicadas ao processamento de caulim para cobrimento de papel, respondendo por ~ 97% da produção nacional. Para atender às demandas da indústria de papel, é necessário um caulim processado, branco e fino, com partículas de tamanho reduzido ($D_{90} < 10 \mu\text{m}$). No entanto, esse processo resulta na geração de uma quantidade significativa de rejeito, predominantemente composto por caulinita e com uma granulometria relativamente grossa (Sousa *et al.* 2020).

Desde 2007, o Grupo de Pesquisa em Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) e, a partir de 2019, o Grupo de Pesquisa em Ciência e Engenharia Mineral (GCEM), ambos da Universidade Federal do Pará (UFPA), têm investigado esse rejeito como uma potencial fonte de silício e alumínio para a síntese de zeólitas. Estudos realizados por estes têm sido documentados em várias publicações, entre muitas: Maia *et al.* 2008, Paz *et al.* 2010, Hildebrando *et al.* 2012, Menezes *et al.* 2017, Melo *et al.* 2019.

As zeólitas são compostas por aluminossilicatos hidratados, exibindo uma estrutura cristalina altamente organizada e nanoporos de tamanho uniforme. Esses poros formam canais de dimensões moleculares, conferindo propriedades especiais, como seletividade molecular, capacidade de adsorção e troca iônica. Em geral, são classificadas como tectossilicatos devido à sua rede tridimensional formada por tetraedros SiO_4 e AlO_4 interligados por oxigênio, criando um arcabouço com cavidades e canais. Geralmente, esses canais são preenchidos com moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, agindo como íons compensatórios de carga (Paz *et al.* 2010, Menezes *et al.* 2017).

Os tetraedros são as unidades básicas de construção da estrutura das zeólitas e estas formam as unidades secundárias que organizam os anéis em diversas configurações. A formação de poliedros ocorre pela conexão entre as unidades secundárias, resultando na criação de uma variedade de cavidades ou compartimentos, conhecidos como "caixas" (ou "cages", em inglês), que são fundamentais para a constituição das estruturas zeolíticas. Por exemplo, a estrutura LTA (zeólita A) é formada pela união de caixas de sodalita (β -cage), com anéis duplos de 4 tetraedros (Menezes 2013).

A zeólita do tipo LTA tem sido amplamente estudada como uma fonte crucial para a síntese de pigmentos ultramarinos. Essa síntese pode ser realizada a partir de caulim, seja em

sua forma bruta ou após tratamento térmico para obtenção de metacaulim. Os cátions utilizados na síntese, como potássio, sódio ou cálcio, determinam o tamanho da abertura da cavidade da zeólita LTA, que pode variar entre 3, 4 ou 5 Å, respectivamente. Essa variação na estrutura da zeólita LTA possibilita uma ampla gama de aplicações, incluindo a produção de pigmentos ultramarinos. Além disso, a estrutura cristalina da zeólita LTA contribui para um processo de produção mais limpo, com emissões quase nulas de gases de enxofre (Menezes *et al.* 2017, Kowalac *et al.* 2005, Sousa *et al.* 2020).

A descoberta da sodalita, com sua composição química $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]6\text{Cl}_2$, é creditada a Thomson, e a primeira descrição de sua estrutura é atribuída a Pauling (Pauling 1930). Com o desenvolvimento de diversos métodos de síntese, a variedade de composições de sodalita aumentou consideravelmente. Dependendo das interações entre os átomos hospedeiros e hóspedes, diferentes características químicas são observadas em sodalitas, que podem ser categorizadas como feldspatoides, zeólitas ou clatratos. Embora sodalitas naturais, com a composição típica mencionada, sejam classificadas como feldspatoides devido à falta de água nas cavidades, sendo ocupadas apenas por ânions de cloro, sodalitas sintetizadas em condições diferentes podem ter outras composições. Por exemplo, a família hidroxissodalita (HS), também conhecida como sodalita básica (BS) ou sodalita hidratada (ZH), contém moléculas de água nas cavidades e canais, caracterizando a presença de água zeolítica e justificando sua classificação como zeólitas. Além disso, a topoquímica dos materiais da classe SOD é relevante, já que a subunidade sodalita, também chamada de b-cavidade, pode se fundir de várias maneiras para formar estruturas zeolíticas comuns, como zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT (Paz *et al.* 2010).

Os pigmentos ultramarinos, conhecidos pela intensa cor azul, historicamente tinham alto valor econômico, mas sua produção sintética enfrentava desafios de custo elevado e impactos ambientais. Como alternativa, buscou-se métodos mais sustentáveis para sua obtenção. A zeólita LTA despontou como uma opção promissora devido à sua razão Si/Al próxima a 1, semelhante ao caulim, e suas propriedades porosas favoráveis ao encapsulamento de enxofre, um dos componentes essenciais dos pigmentos ultramarinos (Borhade *et al.* 2016, Menezes *et al.* 2017).

Conforme descrito por Menezes (2017), a preparação de pigmentos ultramarinos zeolíticos envolve a calcinação da zeólita LTA a temperaturas entre 500 e 800 °C, juntamente com diferentes concentrações de enxofre e carbonato de sódio. A reação entre o carbonato de sódio e o enxofre produz polissulfetos de sódio, que se difundem pelos poros e cavidades da zeólita A, atuando como cromóforos. A cor resultante pode variar de azul para verde,

dependendo da composição química do material inicial, concentrações dos reagentes, temperatura, tempo de calcinação e outros fatores.

A investigação dos efeitos da cristaloquímica da zeólita LTA e da sodalita na cor e tonalidade dos pigmentos foi o foco deste estudo. Além disso, buscou-se propor um modelo de otimização para a obtenção do pigmento ultramar utilizando um planejamento experimental 2^3 (DOE). Os radicais de enxofre S_2^- e S_3^- , presentes nas zeólitas, são responsáveis pelas suas cores amarelas e azuis, respectivamente. Em certas proporções, esses radicais podem também produzir a cor verde. O objetivo foi compreender como a cristaloquímica dessas zeólitas influencia as características dos pigmentos ultramar e propor um modelo que otimize o processo de produção.

1.1 JUSTIFICATIVA

O caulim é um mineral de grande importância para diversas indústrias, incluindo papel, plásticos, tintas e cerâmicas, sendo o Brasil o maior exportador desse minério. A indústria do papel, em particular, demanda caulim de alta finura e alvura, o que requer um processo de beneficiamento específico para atender a tais requisitos. No entanto, esse processo gera uma quantidade significativa de rejeitos das etapas de sedimentação e branqueamento do caulim, os quais são descartados em lagoas de sedimentação, ocupando grandes áreas e representando um problema ambiental devido à sua inadequada consistência para recuperação da área. Esses rejeitos aguardam, portanto, uma destinação ambientalmente correta por um período indeterminado (Menezes *et al.* 2017).

O principal constituinte desse rejeito é a caulinita, o que os torna uma alternativa viável para a produção de aluminossilicatos cristalinos, como zeólita LTA e sodalita, uma vez que possuem poucas impurezas, decorrentes de serem derivados de um material praticamente monominerálico que foi rejeitado devido à sua granulometria. As zeólitas possuem uma estrutura tetraédrica de silício e alumínio, que se unem nos vértices para formar caixas de sodalita e as cavidades que constituem a formação dos poros (Jankowska *et al.* 2008).

A produção de zeólita LTA e sodalita a partir de caulim é comum e pode ser derivada tanto do caulim in natura quanto do caulim termicamente tratado (metacaulim). As zeólitas são materiais extremamente versáteis, pois possuem cátions fracamente ligados que podem ser facilmente trocados. Os tipos catiônicos podem ser potássicos, sódicos ou cálcicos, dependendo do tipo de álcali empregado na síntese, o que determina o tamanho da abertura da cavidade do material, variando de 3 a 5 Å, possibilitando diversas aplicações, incluindo a produção de pigmentos do tipo ultramar (Kowalak *et al.* 2005).

O uso de matriz zeolítica tem sido uma rota alternativa para a produção de pigmentos do tipo ultramar, pois reduz os custos energéticos (a calcinação ocorre em menor temperatura) e de aditivos (usa-se menos enxofre), além de diminuir a emissão de gases com altos teores de enxofre. O encapsulamento dos compostos de enxofre na caixa de sodalita ou nos poros das zeólitas dificulta as reações de hidrólise e oxidação que levam à formação desses gases danosos (Menezes *et al.* 2014).

Assim, a produção de pigmentos do tipo ultramar a partir de zeólitas sintéticas, além de oferecer uma destinação ambientalmente correta para o rejeito de caulim, otimiza a produção desses pigmentos, reduz os custos energéticos e diminui a emissão de gases prejudiciais, contribuindo para uma fabricação mais sustentável dos pigmentos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Otimizar a síntese de pigmento tipo ultramarino a partir de um rejeito caulínico amazônico (região do Capim, município de Ipixuna, nordeste paraense), juntamente com uma abordagem comparativa dos efeitos da cristalquímica da zeólita LTA e da zeólita sodalita na cor e tonalidade do produto.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar zeólita LTA e sodalita a partir de rejeito caulínico;
- Sintetizar e caracterizar os produtos a partir de zeólita LTA e sodalita derivadas de rejeitos caulínico visando obter pigmento tipo ultramarino;
- Avaliar as características cristalquímicas das matérias-primas e dos produtos e relacioná-las a cor e tonalidade resultantes;
- Propor um modelo de otimização para a síntese do pigmento tipo ultramar usando estatística aplicada: superfície de resposta, e modelos empíricos baseados em regressão por mínimos quadrados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GEOLOGIA DO CAULIM DO CAPIM

A região do Rio Capim (Figura 1), situada no Nordeste do Estado do Pará, desempenha um papel crucial na indústria nacional devido às suas vastas reservas de caulim, especialmente importante para a produção de papel. Essa área se destaca como um dos principais distritos caulíníticos da Amazônia e do Brasil, contribuindo significativamente para a economia local e nacional (Teixeira 2015).

Ao longo da rodovia Belém-Brasília, que atravessa a região desde São Miguel do Guamá até as proximidades de Ipixuna, encontram-se diversas formações geológicas. Esses afloramentos rochosos, incluindo os arenitos Guamá e Itapecuru, a formação Ipixuna, a formação Pirabas e o Grupo Barreiras, fornecem insights importantes sobre a história geológica da área (Carneiro 2003).

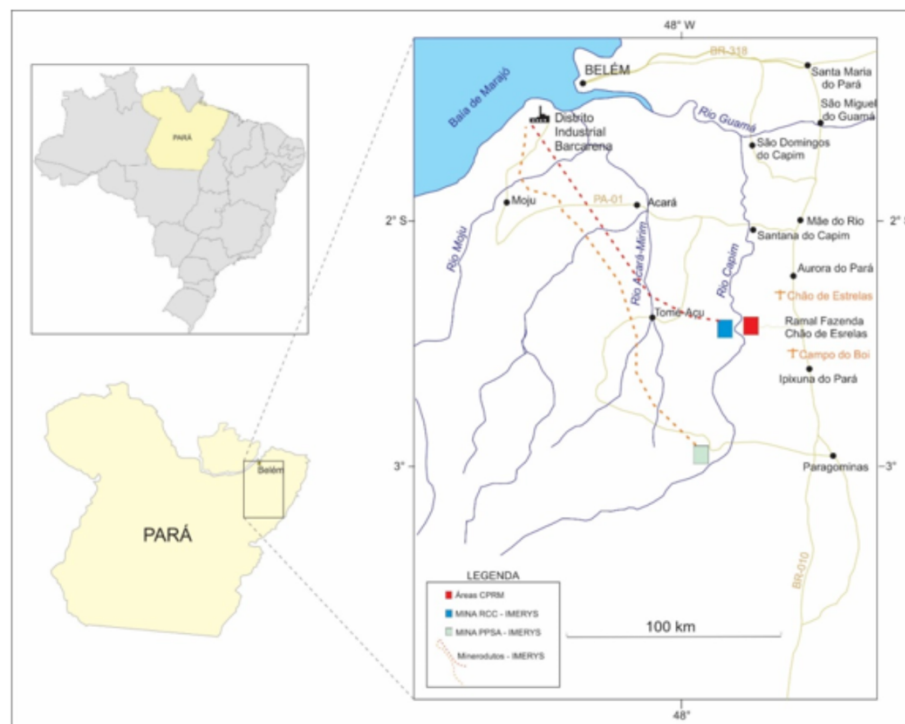


Figura 1 - Mapa de localização das áreas do SGB/CPRM no projeto Rio Capim. Fonte: Serviço Geológico do Brasil-SGB.CPRM (2022).

Essas formações rochosas não apenas representam um recurso mineral significativo, como o caulim, mas também oferecem oportunidades para estudos geológicos e pesquisas sobre a evolução geológica da região. Além disso, a preservação desses recursos naturais e a gestão sustentável dessas reservas são questões importantes que precisam ser consideradas

para garantir o desenvolvimento econômico equilibrado e a conservação do meio ambiente na região do Rio Capim (Carneiro 2003).

O caulim, um dos minerais essenciais encontrados na região do Rio Capim, está inserido na Formação Ipixuna. Nessa formação geológica, é possível distinguir duas unidades principais: a Unidade Inferior e a Unidade Superior, separadas por uma superfície erosiva, conforme ilustrado na Figura 2. Nas jazidas de Ipixuna, observam-se duas grandes unidades geológicas divididas por uma discordância: a unidade estratigraficamente inferior, composta por rochas sedimentares da Formação Ipixuna, e a unidade superior, formada pela Formação Barreiras (Costa *et al.* 2009).

A Unidade Inferior é composta principalmente por caulim e é considerada uma topossequência de um perfil laterítico maduro erodido, originado da Formação Ipixuna. Essa unidade é caracterizada pela presença da fácies caulim arenítica (sand kaolin) na base, seguida pela fácies caulim macio (soft) na porção intermediária. Posteriormente, uma parte dessa camada laterítica foi erodida e submetida a um novo ciclo de laterização, resultando na formação de um perfil laterítico imaturo sobreposto, onde se desenvolve a fácies do caulim duro (flint) na parte superior do segmento (Costa *et al.* 2009). Essa complexa sequência geológica da região do Rio Capim fornece insights valiosos sobre a evolução geológica e a formação dos depósitos de caulim na área.

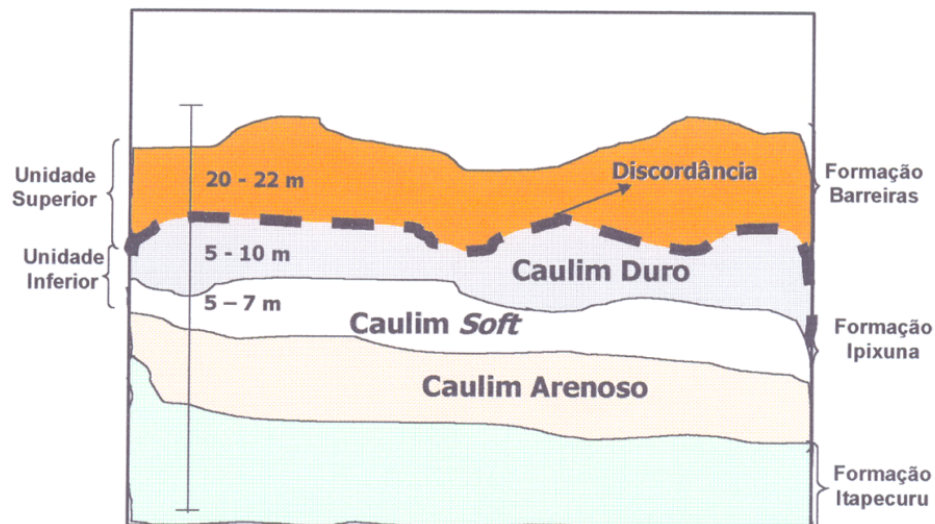


Figura 2 - Adaptação esquemática da seção longitudinal da região do Rio Capim (Carneiro 2003).

Segundo Xavier & Costa (2019), os depósitos de caulim localizados na mina de Ipixuna são predominantemente compostos por caulinita e são divididos em quatro litologias: caulim duro, caulim intermediário, caulim macio e caulim arenítico. A classificação é feita

preferencialmente com base na quantidade de quartzo presente no caulim e na granulometria do argilomineral (Figura 3).

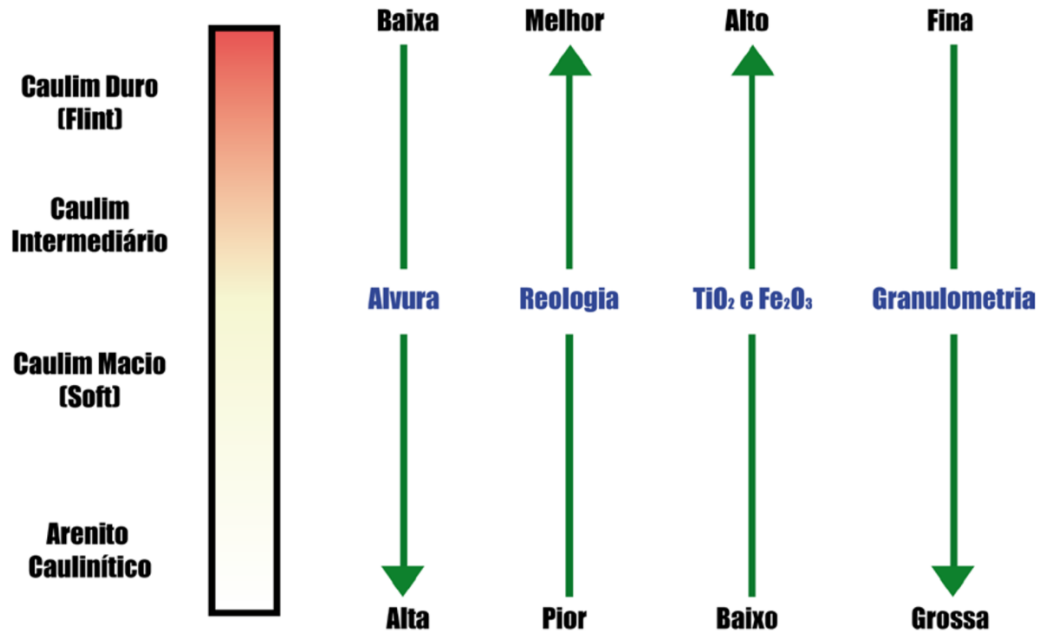


Figura 3 - Variação de algumas propriedades do caulim ao longo de um perfil típico na mina de Ipixuna (Teixeira 2015).

3.2 CAULIM

O caulim pode ser definido como uma rocha composta principalmente por caulinita, um argilomineral com composição química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, com proporções aproximadas de 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 13,9% de H_2O (perda ao fogo). A razão entre o silício e o alumínio é de cerca de 1. O caulim também possui concentrações variáveis de impurezas, como quartzo, mica, titânio, óxido de ferro, entre outros (Maia *et al.* 2008).

O Estado do Pará detém grandes reservas de caulim secundário, respondendo por mais de 90% da produção de caulim beneficiado, destinado à indústria do papel. Devido às suas diversas impurezas, o caulim passa por várias etapas de beneficiamento para atender às especificações de mercado e às necessidades das aplicações industriais. Durante o processamento do caulim para essa indústria, uma quantidade significativa de rejeitos é gerada, que não atende às exigências granulométricas para a utilização na produção de papel (Maia *et al.* 2008).

Grandes volumes de resíduos, aproximadamente 1,2 milhões de toneladas por ano, são gerados pelo beneficiamento do caulim. Três indústrias brasileiras são responsáveis pela

produção de 99% do caulim beneficiado exportado, removendo os minerais acessórios, sendo que 80% do produto final possui granulometria abaixo de 2 μm (Sousa *et al.* 2020).

Segundo Maia *et al.* (2008), toneladas de caulim são beneficiadas anualmente no estado do Pará, e em consonância com essa produção, são gerados dois tipos de rejeitos em enormes quantidades, provenientes principalmente de três etapas:

1. Desareamento, constituído predominantemente por quartzo;
2. Separação granulométrica;
3. Branqueamento, predominantemente monomineral, constituído por caulinita.

O rejeito monomineral é depositado em lagoas de sedimentação que ocupam espaços enormes, o que ocasiona a necessidade de desmatamento de grandes áreas para liberar mais espaços de depósitos desse rejeito. O rejeito de caulim é predominantemente composto por caulinita, apresentando baixo teor de minerais acessórios, porém com granulometria inadequada para a fabricação de papel. Dessa forma, diversos estudos concluíram que sua aplicação na síntese de novos materiais é tecnologicamente viável, visto que sua composição é basicamente de silício e alumínio, oferecendo uma alternativa de aplicação para os rejeitos indesejáveis (Maia *et al.* 2008).

3.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são materiais microporosos com propriedades atrativas na separação de compostos, adsorventes e na troca catiônica, graças às suas características estruturais que favorecem esses tipos de aplicações. Descobertas em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, o termo "zeólita" deriva das palavras gregas "zeo", que significa ferver, e "lithos", que significa pedra, devido à capacidade desses minerais de liberar bolhas quando submersos em água. Posteriormente, em 1896, Friedel definiu a estrutura das zeólitas como esponjas, após observar a oclusão de vários líquidos em zeólitas hidratadas, como álcool, benzeno e clorofórmio. Em 1909, Grandjean observou que a zeólita chabazita adsorvia ar, hidrogênio, amônia e outras moléculas. O termo "peneira molecular" foi cunhado pela primeira vez em 1925, por Weigel e Steinhoff. A primeira estrutura cristalográfica de uma zeólita foi descrita em 1930 por Taylor e Pauling, e em 1932, McBrain desenvolveu o conceito de peneira molecular, destacando a capacidade das zeólitas de adsorver seletivamente moléculas pequenas que podiam entrar nos canais. Posteriormente, em 1945, Barrer apresentou a primeira classificação para zeólitas de acordo com o tamanho dos poros, e até 1950, a zeólita Y era a de maior tamanho, com um diâmetro máximo de poro de 8 Å.

Estudos posteriores indicam que as peneiras moleculares podem ser preparadas com diâmetros de poros variando de 3 a 100 Å, e a primeira zeólita sintética, um análogo da zeólita mineral mordenita, foi desenvolvida (Andrades 2018, Carvalho 2011).

Nos anos seguintes, mais de 2000 espécies de zeólitas foram descobertas em mais de 40 países, sendo aplicadas em diversas indústrias devido às suas propriedades químicas, físicas e físico-químicas. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos compostos por tetraedros tipo TO_4 de SiO_4 e AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando diferentes estruturas tridimensionais uniformes com poros de dimensões moleculares. As cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions que se alojam nos interstícios, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} , formando as estruturas porosas com grandes cavidades (canais) por onde a água e outras moléculas podem passar, promovendo a troca iônica e uma hidratação reversível. Por isso, quando aquecidas, a água se desprende facilmente da estrutura, deixando-a intacta e possibilitando o preenchimento dos canais novamente com água ou outras substâncias. O uso das zeólitas naturais se concentra em suas propriedades tecnológicas, capacidade de troca catiônica e seu uso para tratamento de efluentes (Carvalho 2011).

3.3.1 Estrutura e classificação das zeólitas

A Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, define zeólitas como mais do que apenas tectossilicatos e as caracteriza com uma estrutura definida como um arcabouço de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4) interligados, como mostrado na Figura 4 (a e b). Cada tetraedro consiste de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion "T", formando subunidades e, assim, redes constituídas por blocos idênticos, conhecidas como celas unitárias. Esse arcabouço possui cavidades abertas em formatos de "gaiolas" e canais, normalmente ocupados por moléculas de água e cátions, em sua maioria, trocáveis (Paz *et al.* 2010).

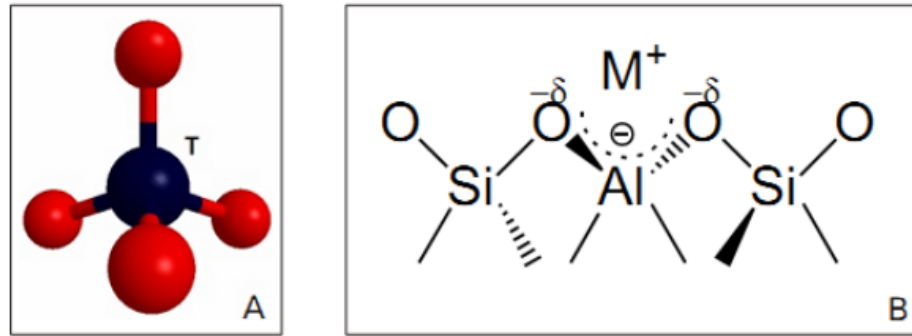


Figura 4 - a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo Al Fonte: (Martins *et al.* 2006).

Os espaços intracristalinos das zeólitas, por meio de sua estrutura porosa, permitem a passagem de massa por meio de redes de canais, porém essa passagem é limitada pelo diâmetro de seus poros. Assim, apenas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico específico de cada zeólita podem entrar ou sair do espaço intracristalino (Paz *et al.* 2010).

O tamanho da abertura dos poros é determinado pelo número de átomos T (T = Si ou Al) no anel. Tanto os processos de adsorção quanto os processos catalíticos em zeólitas requerem a difusão das moléculas nos microporos das zeólitas. Esse processo é viável em zeólitas com aberturas de poros ligados por 8 átomos de oxigênio, definidos pelo número de átomos T (8, 10, 12 e 14 átomos) presentes nas aberturas dos poros (Gianeto 1990). Portanto, a Tabela 1 a seguir apresenta a classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Tabela 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Zeólita	Átomo T que formam a abertura	Diâmetro do poro (Å)
Poros Pequenos	8	$3 < \theta < 5$
Poros Medianos	10	$5 < \theta < 6$
Poros Grandes	12	$6 < \theta < 9$
Poros Extragrandes	>12	$\theta > 9$

Fonte: Autor.

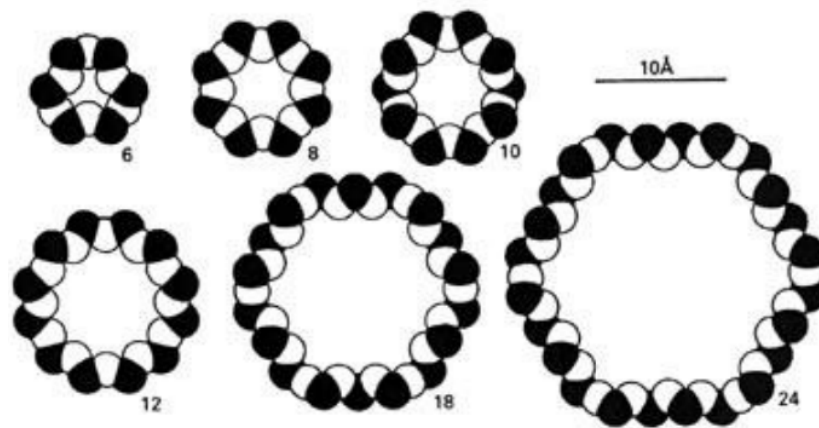


Figura 5 - Tamanho de abertura dos poros de uma zeólita definido pelo número de átomos T do anel. Fonte: (Gianetto *et al.*1990).

As unidades de construção primárias das zeólitas consistem em um átomo central de Si ou Al. As unidades de construção secundárias (Secondary Building Unit - SBU) podem conter até 16 átomos T, como mostrado na Figura 6, e podem se conectar de diversas maneiras no espaço, formando estruturas mais complexas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas bidimensionais e poliedros (Andrades 2018).

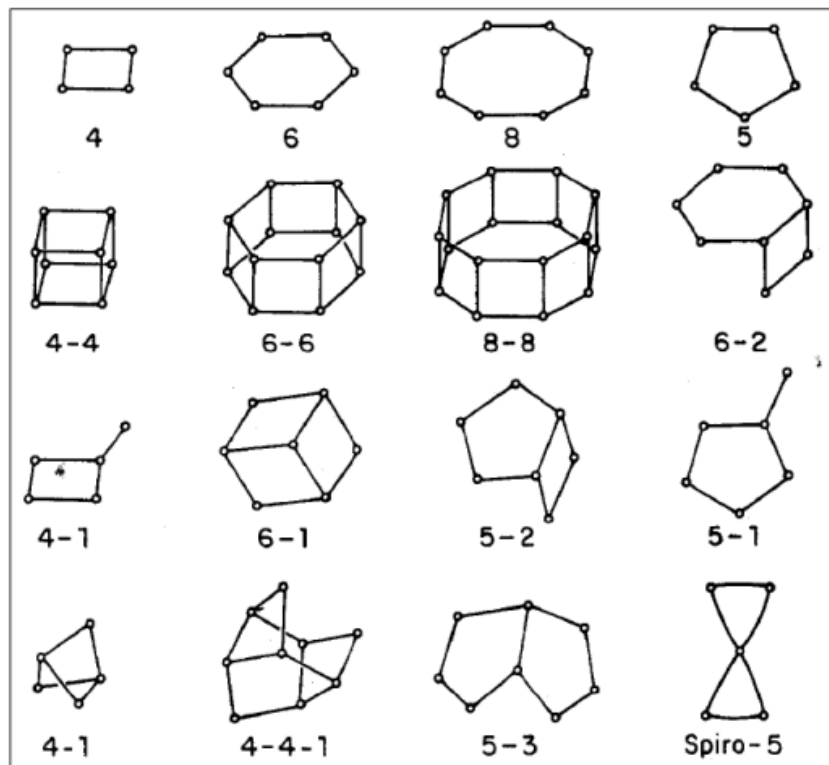


Figura 6 - Unidades de construção secundária. Fonte: unesp (2024).

Essas estruturas são designadas pela Comissão de Estruturas da IZA (International Zeolite Association), que as aprova por meio de um código de três letras. Este código é derivado do nome do tipo de material e refere-se à conectividade na estrutura dos átomos, não necessariamente à composição ou simetria do material (Menezes 2013).

3.3.2 Zeólita LTA

A zeólita A ou LTA possui uma baixa composição de sílica, com uma razão de Si/Al igual a 1. Sua estrutura cristalina é cúbica, com um parâmetro de rede de $a = 24,6 \text{ \AA}$ e um grupo espacial $Fm\bar{3}c$. A unidade de construção secundária é composta pela unidade sodalita junto com o anel duplo de quatro tetraedros. A combinação de 12 anéis DR4 e 8 cavidades sodalita gera um poliedro que envolve uma "supercavidade α ", com um diâmetro interno de $11,4 \text{ \AA}$, acessível pelos poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a $4,2 \text{ \AA}$, conforme ilustrado na Figura 7 (Andrades 2018).

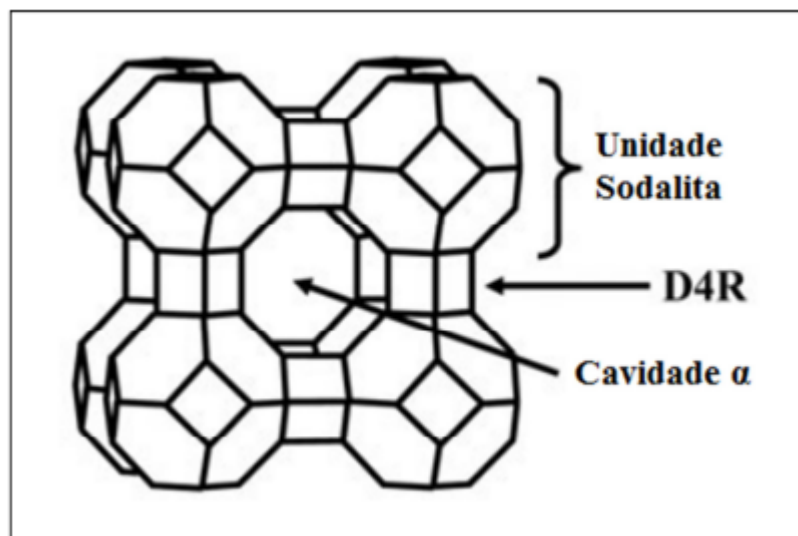


Figura 7 - Estrutura da Zeólita A com suas unidades de construção secundárias. Fonte: Wakihara *et al.*, 2005.

Os poros da zeólita LTA sódica possuem um diâmetro definido de $4,2 \text{ \AA}$, o que a torna conhecida como zeólita 4A ou zeólita NaA. No entanto, esse diâmetro dos poros pode variar mediante troca iônica, dependendo do íon que será trocado: K (3 \AA) e Ca (5 \AA) (Andrades 2018).

A zeólita LTA tem diversas aplicações, incluindo catálise nas indústrias petrolífera, química, medicina e alimentícia. Assim, a síntese hidrotermal de zeólita LTA a partir de caulim geralmente envolve duas etapas. Primeiro, o caulim é calcinado a altas temperaturas, em torno de 550°C , resultando na transformação do caulim em metacaulim, processo

conhecido como desidroxilação. Em seguida, o metacaulim é submetido a condições hidrotérmicas em uma solução de NaOH (Menezes 2013).

Durante a síntese de zeólitas, ocorre a nucleação de fases metaestáveis que são continuamente substituídas por outras fases com energia livre cada vez menor, seguindo a chamada regra de Ostwald. Alterações nos parâmetros, como aumento do tempo, temperatura ou alcalinidade do meio reacional, podem favorecer a formação de sodalita, uma fase mais estável que a zeólita LTA (Andrades 2018). Devido à sua maior estabilidade, a sodalita frequentemente surge como um subproduto de síntese juntamente com a zeólita A, tornando difícil a obtenção exclusiva de zeólita 4A como produto de reação hidrotermal a partir do metacaulim (Santana *et al.* 2012).

3.3.3 Sodalita

O mineral sodalita, com composição química $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$, foi descoberto por Thomson e teve sua estrutura descrita primeiramente por Pauling. Com o desenvolvimento de diferentes métodos de síntese, obtém-se a sodalita com uma vasta variedade na composição. Sodalitas sintetizadas sob condições diferentes daquelas encontradas no ambiente natural apresentam composições diferentes, como a hidroxissodalita "HS", também chamada de sodalita básica "BS" ou sodalita hidratada "ZH". A hidroxissodalita já contém moléculas de água nas cavidades (canais), chamada de água zeolítica, favorecendo sua classificação no grupo das zeólitas. É importante considerar a topoquímica da classe sodalita (SOD), também conhecida como β -cavidade, que pode se fundir e desenvolver uma união de caixas sodalita de diferentes maneiras para formar estruturas zeolíticas comuns, como zeólita A (LTA), zeólita X/Y (FAU) e EMT (Paz *et al.* 2010). A Figura 8 mostra a β -cavidade sodalita e a estrutura da sodalita.

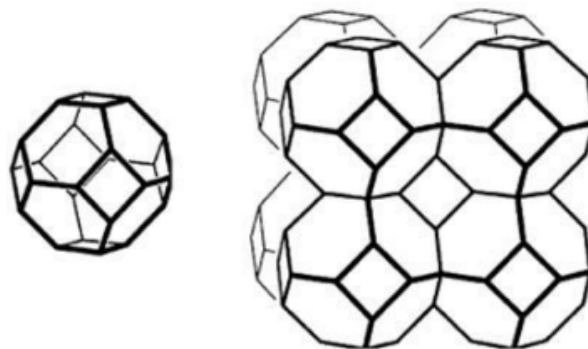


Figura 8 - β - cavidade sodalita à direita e estrutura da sodalita à esquerda (Khajavi 2007).

A sodalita do tipo SOD possui poros de abertura muito pequenos, embora a densidade da estrutura seja de 17 átomos-T por 1000 \AA^3 , um valor compatível com outras zeólitas. A fórmula geral da sodalita sintética pode ser descrita por $M_m[TO_4]_tX_x \cdot qH_2O$, onde M representa cátions como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , entre outros; X representa ânions como $X= OH$, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ...; $0 < q < 2$; e T representa átomos que ocupam os sítios tetraédricos, como Si, Al, Ga, Ge e B. As subunidades sodalita são baseadas na fusão, caracterizando sua rede estrutural, que forma cavidades e canais interconectados. As entradas e saídas desses canais são controladas por anéis formados por seis membros tetraédricos, com um diâmetro cinético de abertura de $2,65 \text{ \AA}$ (Paz *et al.* 2010).

A sodalita pode ser encontrada tanto na natureza, em sua forma natural, quanto sintetizada estruturalmente. Essas apresentam diferentes aspectos, como mostrado na Figura 9.



Figura 9 - Sodalita: mineral bruto, à esquerda; no centro, sodalita polida e à direita uma amostra de sodalita sintética (Mascarenhas *et al.* 2001).

3.4 PIGMENTOS ULTRAMARINOS

Os pigmentos ultramarinos, na Idade Média, eram predominantemente azuis e possuíam um alto valor econômico devido ao seu uso em revestimentos e ornamentos de catedrais. No entanto, o custo elevado de fabricação tornava sua síntese impraticável. Diante dos desafios associados à produção, foram exploradas novas alternativas de técnicas e materiais para a obtenção desse tipo de pigmento. Nessa perspectiva, a síntese de zeólita A foi considerada promissora para a produção de pigmentos ultramarinos, uma vez que sua razão Si/Al é estimada em aproximadamente 1, semelhante ao caulim, e suas características

estruturais são adequadas para o encapsulamento das espécies de enxofre formadas (Jankowska *et al.* 2008).

Os pigmentos ultramarinos são aluminossilicatos de sódio com estrutura de sodalita, contendo espécies de enxofre. Os cromóforos desse pigmento são os radicais polissulfetos S_3^- (azul), S_2^- (amarelo) e S_4^- (vermelho), obtidos pela reação de carbonato de sódio e enxofre. A tonalidade dos pigmentos está relacionada à concentração desses cromóforos (Jankowska *et al.* 2008).

O pigmento azul ultramarino é a forma sintética da pedra semipreciosa lápis-lazúli. Durante séculos, um pigmento azul foi produzido a partir dessa pedra. Embora de alta qualidade, esse pigmento era muito caro, levando à tentativa de síntese química. No entanto, a síntese bem-sucedida só ocorreu em 1828, quando J.B. Guimet descobriu o procedimento de síntese do pigmento azul ultramarino (Kowalak *et al.* 2005).

O procedimento atual de síntese do pigmento azul ultramarino, baseado na descoberta de Guimet, envolve o aquecimento de uma mistura de metacaulim, carbonato de sódio, enxofre e um agente redutor. Esses reagentes são combinados nas proporções desejadas e submetidos à calcinação em fornos. O ciclo de temperatura passa por vários estágios: inicialmente, ocorre um aquecimento a 800°C na ausência de ar, seguido por uma etapa de oxidação a uma temperatura mais baixa (Kowalak *et al.* 2005).

3.5 SÍNTESE DE PIGMENTOS ULTRAMAR A PARTIR DE ZEÓLITA LTA

O resíduo de caulim, composto principalmente de caulinita, encontrou aplicação como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas, incluindo a zeólita LTA, tornando-se uma opção tecnologicamente viável. A zeólita LTA, um silicato de alumínio hidratado que contém metais alcalinos e alcalinos terrosos, possui características porosas ideais para a produção de pigmentos ultramarinos. Sua estrutura cristalina permite um processo de produção mais limpo, com emissões quase nulas de gases de enxofre. No entanto, o método tradicional de produção desses pigmentos, que utiliza caulim, resulta em alta poluição e está sendo substituído por outras técnicas (Maia *et al.* 2008).

Segundo Menezes *et al.* (2014), a temperatura de síntese da zeólita A varia geralmente entre 350 e 800 °C, dependendo da tonalidade desejada, com um tempo reacional de 2 a 5 horas. Durante a calcinação, a zeólita é tratada com diferentes concentrações de enxofre e carbonato de sódio. A reação entre esses componentes produz polissulfetos de sódio, que se difundem pelos poros e cavidades da zeólita LTA, atuando como cromóforos. A cor resultante

pode variar de azul para verde, dependendo da composição química inicial, concentrações de reagentes, temperatura e tempo de calcinação, entre outros fatores.

Os radicais de enxofre S_2^- e S_3^- , presentes nas zeólitas e responsáveis por suas cores verde e azul, respectivamente, também podem gerar uma tonalidade verde quando ambos estão presentes em proporções específicas. A cor dos pigmentos zeolíticos é influenciada pela relação constante S/zeólita (m/m) e pela variada razão S/Na_2CO_3 (m/m). Geralmente, são utilizadas proporções de 20%, 40% ou 60% de enxofre em relação à massa de zeólita, e a razão S/Na_2CO_3 é determinada considerando que um excesso de carbonato de sódio favorece a formação de S_2^- e um excesso de enxofre favorece a formação de S_3^- (Menezes *et al.* 2017).

Conforme Menezes (2013), existem dois métodos descritos para a síntese de pigmentos ultramarinos a partir de zeólita A: (1) o processo *ex situ*, no qual a zeólita é previamente impregnada com uma solução de polissulfeto de sódio antes da calcinação; e (2) o processo *in situ*, no qual o enxofre e o carbonato de sódio são misturados na zeólita e, durante a calcinação, os polissulfetos são formados. Estes cromóforos, como o S_3^- , responsável pela cor azul, e o S_2^- , responsável pela cor verde, em diferentes proporções, resultam em pigmentos azuis ou verdes com diversas tonalidades. A espécie S_6^- também pode agir como cromóforo amarelo.

Dessa forma, pode-se concluir que a aplicação do resíduo de caulim na síntese de zeólitas, especialmente a zeólita LTA, e sua utilização na produção de pigmentos ultramarinos destacam-se como uma alternativa tecnologicamente viável em comparação com os métodos tradicionais de pigmentação, que são mais poluentes. Além disso, são explorados os fatores que afetam a cor dos pigmentos e os métodos de síntese empregados.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTOS: UM BREVE CONCEITO

Nos experimentos que envolvem o estudo de múltiplos fatores, os planejamentos fatoriais são comumente empregados devido à sua eficiência. Um planejamento fatorial implica que, em cada ensaio completo ou replicação do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas. Por exemplo, se houver a presença de "a" níveis do fator A e "b" níveis do fator B, cada réplica conterá todas as combinações de tratamento AB. Quando os fatores são organizados em um planejamento fatorial, eles são considerados cruzados (Montgomery 2003).

O efeito de um fator refere-se à mudança na resposta causada por uma alteração no nível do próprio fator. Isso é frequentemente denominado efeito principal, pois diz respeito aos principais fatores de interesse no experimento.

3.6.1 Planejamento fatorial completo

Quando um experimentador busca identificar as variáveis que mais impactam uma resposta específica entre várias opções, o planejamento fatorial completo é uma das primeiras etapas essenciais. Nessa fase inicial de triagem, é fundamental selecionar, com base em referências bibliográficas confiáveis, as variáveis a serem testadas e os níveis mais apropriados e praticáveis para cada uma delas (Pereira 2018, Vicentini *et al.* 2011).

Ao empregar um planejamento fatorial completo, é crucial que o pesquisador escolha entre 2 e 4 variáveis para serem avaliadas em dois níveis. Para um planejamento com duas variáveis em dois níveis, são conduzidos 4 experimentos ($2^2 = 4$). Isso indica uma expansão exponencial no número de experimentos à medida que o número de variáveis aumenta. Por exemplo, com 3, 4 e 5 variáveis em dois níveis, o número de experimentos cresce para 8, 16 e 32, respectivamente. No entanto, quando o número de variáveis é muito grande (como 2^5), os pesquisadores podem recorrer a planejamentos fatoriais fracionários para realizar um número reduzido de experimentos. Em todo caso, durante esta fase inicial de triagem, é fundamental reconhecer que o número de experimentos variará de 4 a 16, enquanto o número de variáveis será limitado a 2 a 4 (Pereira 2018, Vicentini *et al.* 2011).

3.6.2 Planejamento composto central

O planejamento composto central representa uma abordagem de modelagem estatística voltada para um ajuste mais preciso utilizando menos experimentos, visando identificar possíveis termos quadráticos no modelo para a criação de superfícies de resposta. Esse método combina elementos do planejamento fatorial 2^k , que inclui um número específico de corridas para pontos fatoriais, juntamente com corridas axiais ou em estrela, e um conjunto adicional de corridas para pontos centrais. Os parâmetros a serem configurados envolvem a determinação da distância (α) do centro até os pontos axiais e a definição do número de pontos centrais (n_c) (Montgomery 2003).

A parte fatorial do experimento abrange os extremos, com os níveis máximo (+1) e mínimo (-1), em todas as suas combinações possíveis. Em um experimento com dois fatores, isso significa incluir pontos como (-1, -1), (+1, -1), (-1, +1) e (+1, +1). Os pontos axiais, também conhecidos como pontos estrela, têm todos os fatores definidos como 0, exceto pelo ponto médio, que varia entre $\pm\alpha$, contribuindo para a rotatividade. Para dois fatores, esses pontos estrela podem ser representados por $(-\alpha, 0)$, $(+\alpha, 0)$, $(0, -\alpha)$ e $(0, +\alpha)$. Por último, os pontos centrais são aqueles em que todos os níveis são fixados em 0 (0,0) (Montgomery 2003).

É crucial avaliar a adequação dos modelos construídos em relação às respostas experimentais, o que determinará sua capacidade de previsão. Essa avaliação pode ser feita de várias maneiras, incluindo Análise de Variância (ANOVA), análise de resíduos e gráfico de valores experimentais versus valores previstos. Enquanto a análise de resíduos deve mostrar um padrão aleatório, o gráfico de valores experimentais versus valores previstos deve exibir os pontos alinhados em uma linha diagonal, com inclinação de 45 graus e intercepto próximo a zero. Em modelos lineares, uma forma simples de detectar falta de ajuste é adicionar um ponto central ao planejamento fatorial, medir a resposta nesse ponto e comparar com o valor previsto pelo modelo linear. Se houver falta de ajuste, o valor previsto será estatisticamente diferente do valor experimental (Breitkreitz *et al.* 2014).

Para investigar o comportamento do sistema, são formuladas equações polinomiais quadráticas que descrevem a relação entre as variáveis independentes e as respostas analisadas (Equação 1). Nessa equação, Y representa as variáveis dependentes, enquanto V_1 , V_2 e V_3 são as variáveis independentes codificadas. Os coeficientes de regressão, como b_0 , b_1 , b_2 e b_3 , capturam os efeitos lineares das variáveis, enquanto os termos quadráticos, como b_{11} , b_{22} e b_{33} , e os termos de interação, como b_{12} , b_{13} e b_{23} , refletem a complexidade das relações entre as variáveis (Montgomery 2003, Santos *et al.* 2023).

$$Y = b_0 + b_1V_1 + b_2V_2 + b_3V_3 + b_{11}V_1^2 + b_{22}V_2^2 + b_{33}V_3^2 + b_{12}V_1V_2 + b_{13}V_1V_3 + b_{23}V_2V_3 \quad (1)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização da síntese do pigmento tipo ultramar foram utilizados zeólita LTA e sodalita (ambas derivadas de resíduo de caulim), enxofre elementar e carbonato de sódio. A síntese do pigmento tipo ultramar será realizado conforme metodologia adotada por Menezes *et al* (2014) e Menezes *et al* (2017). O material caulinítico utilizado como fonte de silício e alumínio na síntese das zeólita é proveniente da empresa Imerys Rio Capim Caulim S/A, localizada no distrito industrial de Barcarena, Pará, Brasil.

4.1.1 Rejeito de Caulim

O rejeito de caulim utilizado neste trabalho vem do beneficiamento realizado na mina de Ipixuna do Pará, pela empresa Imerys, especificamente da etapa de fracionamento por meio de um campo centrífugo (centrífugas). O rejeito foi recebido em polpa e para que atendesse às condições de razão Al/Si aproximadamente igual a 1, foi realizado um peneiramento a úmido para a retirada da fração de areia. Utilizou-se uma peneira de 325 mesh; em seguida, o material foi seco em estufa a 105 °C por 3 dias. Na Figura 10, é apresentado um esquema do beneficiamento do caulim na mina de Ipixuna do Pará, destacando-se o resíduo de caulim gerado na etapa de centrifugação.

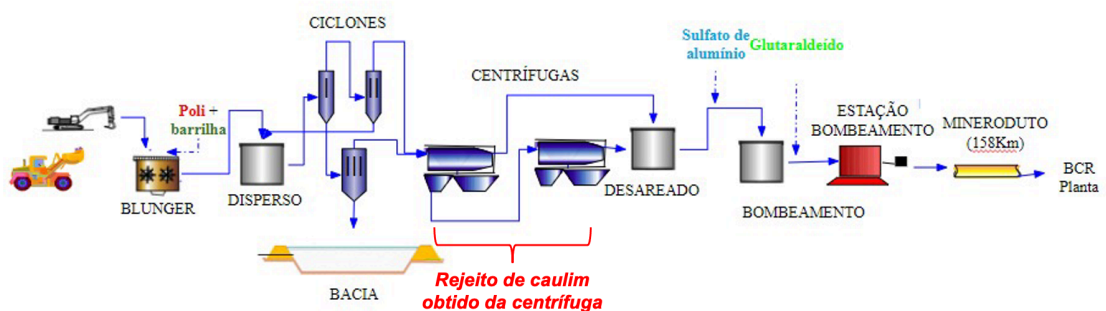


Figura 10 - Esquema do beneficiamento do caulim na mina de Ipixuna do Pará.

Em seguida, o resíduo foi submetido à homogeneização e quarteamento por pilha alongada, conforme ilustrado na Figura. Após o quarteamento, foi pesado e dividido, sendo uma parte destinada ao estoque e a outra aos experimentos.

4.2 MÉTODOS

4.2.2 Síntese de zeólita LTA e sodalita

A zeólita LTA derivada do rejeito caulínítico foi obtida por síntese hidrotermal (Maia *et al.* 2007, Paz *et al.* 2010, Menezes *et al.* 2017). Foram misturados 1 g de rejeito caulínítico calcinado a 700 °C e 25 mL de solução de NaOH (99% p, marca Êxodo), com concentração de 5 mols/L, em um reator de 50 mL a uma temperatura de 95 °C, onde permaneceram sob agitação mecânica por 2 horas em um bloco digestor. Após a síntese, todos os produtos foram lavados com água destilada até o pH \approx 7, secos em estufa a 105 °C por 24 horas e analisados por difração de raios-X (DRX).

A sodalita derivada do rejeito caulínítico foi obtida por síntese hidrotermal (Gomes 2018). Consistiu em misturar 0,9 g de rejeito caulínítico e 25 mL de NaOH (99% p, marca Êxodo), com concentração de 2,5 mols/L, em um reator de aço inoxidável revestido de teflon com capacidade de 50 mL. Os materiais foram colocados em uma estufa a uma temperatura de 150 °C por 3 horas. Em seguida, todos os produtos da síntese foram lavados com água destilada até atingir um pH \approx 7 e secos em estufas por 24 horas. Para confirmação das fases formadas, foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX).

4.2.3 Síntese de pigmentos zeolíticos

Foram utilizados 1g de zeólita (Zeólita LTA ou Sodalita), os quais foram misturados e homogeneizados com 0,5 g de enxofre + Na₂CO₃ em diferentes razões, utilizando reagentes das marcas Synth e Êxodo Científica. Os materiais misturados foram então colocados em um forno tipo mufla, com diferentes parâmetros de temperatura e tempo, conforme descrito por (Kowalak *et al.* 2003, Menezes *et al.* 2014, Menezes *et al.* 2017). Após a calcinação, os produtos foram lavados até atingirem um pH \approx 7 e, em seguida, secos em uma estufa a 60 °C por 24 horas.

O esquema que representa o processo de síntese está exposto de maneira simplificada na Figura 11.

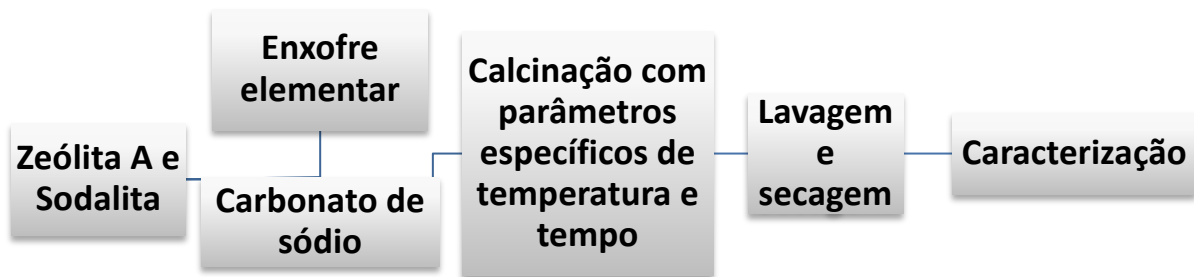


Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese.

4.3 ANÁLISES

As matérias-primas e os produtos foram caracterizados em grande parte no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), sendo as microfotografias e a análise química pontual realizadas no Laboratório de Microanálises (MEV e Microsonda), ambos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). Outras análises foram conduzidas pelo Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Mineraias e pelo Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.3.1 Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX)

Para a determinação da composição química das matérias-primas e dos produtos, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por comprimento de onda dispersivo (WDS), modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e potência máxima de 2,4 kW.

As amostras foram preparadas por fusão: 1g de amostra + 6g de tetraborato de lítio (fundente) + 3 ml de brometo de lítio (desmoldante). A mistura foi fundida a 1000°C. A perda ao fogo foi determinada em um forno tipo mufla, obtendo-se o resultado da calcinação após 1h a 1000 °C.

As aquisições e o tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager versão 5.3 da PANalytical.

4.3.2 Difratometria de raios-X

As análises foram realizadas em um difratômetro Empyrean da Malvern PANalytical, com ânodo de Co ($K\alpha_1=1.789010 \text{ \AA}$), com foco fino longo e filtro $K\beta$ de Fe, utilizando o detector de área do tipo PIXcel3D-Medpix3 1×1 operando em modo de varredura. As

condições utilizadas para as análises foram as seguintes: tensão de 40 kV e 35 mA, tamanho do passo de 0.0065652° em 2θ , com uma varredura de 2° a 110° , fenda divergente de $1/4^\circ$ e anti-espalhamento de $1/2^\circ$, máscara de 15 mm e tempo/passo de 20,280s. As amostras foram analisadas utilizando o método do pó desorientado, com montagem em *backlounding*. A interpretação dos resultados foi realizada com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus, também da PANalytical.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As imagens de elétrons secundários foram obtidas por meio de um microscópio da marca Zeiss, modelo LEO-1430. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = $90 \mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 20 kV e distância de trabalho variável entre 14 e 17 mm. Também foi utilizado outro microscópio para a identificação morfológica dos materiais, o equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP, pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = $80 \mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 10 kV e distância de trabalho variável entre 9 e 10 mm. Todas as amostras foram metalizadas com ouro utilizando o metalizador da marca Quorum, modelo Q150T-ES. As análises de EDS (energy dispersive spectroscopy) foram realizadas utilizando um microscópio da marca Zeiss, modelo LEO-1430, com o EDS IXRF modelo Sirius-SD acoplado. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = $90 \mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho variável entre 14 e 17 mm e tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.

4.3.4 Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

A análise foi feita na forma de pó, via úmida, usando água como dispersante, em Analisador de Tamanho de Partículas por Difração a Laser, Modelo Mastersize 3000, Malvern. As condições foram: modelo ótico baseado na teoria de Mie, obscuração, agitação e ultrassom estão descritos nas análises de forma individual.

4.3.5 Potencial de Carga Zero (PCZ)

Os valores de pH no Ponto de Carga Zero foram determinados a partir da mobilidade eletroforética das partículas em suspensão após pulverização. As medidas foram realizadas utilizando um analisador de partículas, Anton Paar, modelo Litesizer 500. Os resultados das determinações do Ponto de Carga Zero foram obtidos pela análise do pH na faixa entre 1 e 12, utilizando-se HCl e NaOH como agentes titulantes.

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)

As análises de DSC-TG foram feitas em um termo NETZSCH modelo STA 449F3 Júpiter, com analisador térmico simultâneo da NETStanton Redcrof Ltda em um forno cilíndrico vertical de platina. A faixa de temperatura utilizada foi entre 25°C e 1000°C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com um cadinho de platina como referência e aproximadamente 10 mg de amostra. As entalpias de degradação dos produtos foram determinadas utilizando DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) com fluxo de calor. Essa técnica permite correlacionar a área de um pico com a variação de entalpia por meio de um fator de calibração dependente da temperatura.

4.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram empregadas para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, utilizando suas respectivas vibrações na região do infravermelho. Os espectros foram registrados na faixa do infravermelho médio (MIR - middle infrared), utilizando uma fonte de IR, divisor de feixe de KBr e detector de KBr DTGS. Todas as medições foram realizadas no modo de transmissão utilizando pastilhas de KBr (com proporção de 2 mg de amostra para 150 mg de KBr), com 100 scans e resolução espectral de 4 cm⁻¹. Os dados foram adquiridos e processados utilizando o software OMINIC.

4.3.8 Espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis

Os espectros de ultravioleta foram registrados pelo instrumento Shimadzu UV-2450 equipado com acessório DRS usando sulfato de bário como padrão. Os dados espectrais foram coletados na faixa de 200-800 nm.

4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE PIGMENTOS ZEOLÍTICOS TIPO ULTRAMAR

A fase inicial da pesquisa seguiu uma metodologia de planejamento experimental sequencial. Inicialmente, empregou-se um Planejamento Fatorial Completo de terceira ordem para identificar as variáveis significativas no processo de síntese utilizando a zeólita LTA e a sodalita. Uma vez determinadas as variáveis de maior influência, estas foram fixadas e um novo planejamento foi realizado utilizando a matriz de Composto Central. Esse segundo planejamento teve como objetivo identificar as melhores condições de trabalho para obter os pontos ótimos das variáveis realmente significativas para obtenção da melhor cor ultramar.

Para isso, foram utilizados modelos de regressão, a metodologia de superfície de respostas e a função Solver do Excel. Para fundamentar a metodologia do estudo foram utilizadas as seguintes obras: (Pereira 2018, Santos *et al.* 2023 e Vicente *et al.* 2007).

Os experimentos foram executados de forma aleatória, seguidos pela avaliação dos resíduos ajustados, observando os pressupostos de independência, aleatoriedade, homocedasticidade e normalidade. Foram feitos teste ANOVA com intervalo de confiança de 95%. A análise estatística dos dados foi realizada com o programa OCTAVE e o uso do Excel.

4.4.1 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo foi utilizado para identificar as variáveis que apresentam maior importância ou efeito sobre a resposta em questão (melhor cor ultramar). Foram selecionadas 3 variáveis testadas em dois níveis, resultando em 8 corridas experimentais. A matriz de experimentos do planejamento é mostrada na Tabela 2 com as variáveis codificadas.

Tabela 2 - Matriz de experimentos do planejamento fatorial completo com as variáveis codificadas.

Experimentos*	Matriz com valores codificados			Resposta (cor)	
	V ₁	V ₂	V ₃	(Z-LTA)	(SOD)
1 ⁽¹⁾	-1	-1	-1		
2 ⁽³⁾	1	-1	-1		
3 ⁽⁴⁾	-1	1	-1		
4 ⁽²⁾	1	1	-1		
5 ⁽⁸⁾	-1	-1	1		
6 ⁽⁶⁾	1	-1	1		
7 ⁽⁵⁾	-1	1	1		
8 ⁽⁷⁾	1	1	1		

* Ordem dos experimentos

As condições operacionais adotadas para o processo foram determinadas com base em estudos prévios e recomendações das seguintes literaturas: Kowalak (2003), Menezes (2014) e Menezes (2017). As variáveis consideradas foram selecionadas de acordo com sua relevância teórica e prática para a obtenção do produto desejado. As variáveis do processo foram: Temperatura (°C), Tempo (horas) e Razão S/Na₂CO₃. As descrições das variáveis e seus respectivos valores reais estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Variáveis e seus respectivos valores reais.

Variáveis codificadas	Variáveis reais	Níveis	
		-1	1
V ₁	Temperatura (°C)	450°C	600°C
V ₂	Tempo (horas)	3h	7h
V ₃	S/Na ₂ CO ₃	5:1	3:1

4.4.2 Planejamento Composto Central

Aplicou-se um planejamento de Composto Central para determinar os pontos ótimos do experimento de segunda ordem. Assim, considerando os fatores significativos observados no planejamento fatorial completo, foram identificadas três variáveis importantes: temperatura (°C), tempo (horas) e a razão S/Na₂CO₃. A Tabela 4 apresenta as matrizes com os fatores codificados e reais. As variáveis foram testadas em cinco níveis diferentes, variando de -1,68 a 1,68, com três réplicas no ponto central. Portanto, foram realizadas 17 corridas experimentais, e a resposta utilizada no planejamento foi a cor classificada pelo Sistema de Cores Munsell.

Dessa forma, efetuou-se uma normalização ou codificação dos níveis das variáveis, onde empregou-se a Equação 2:

$$X_c = \frac{X_o - PC}{\frac{\Delta}{2}} \quad (2)$$

Onde X_c e X_o são condições codificadas e reais, respectivamente, PC é a condição no ponto central e Δ é a diferença entre os valores reais dos níveis 1 e -1.

O método de síntese do pigmento para determinação da cor ultramar foi otimizado da seguinte forma:

- Aplicação da regressão linear por mínimos quadrados para os fatores que demonstraram efeitos significativos, seguida pela elaboração de modelos estatísticos para previsão;

- Utilização de metodologia de superfície de resposta usando o OCTAVE;
- Utilização da função Solver do Excel para determinar os valores ideais visando maximizar as condições ideais de síntese para alcançar a cor ultramar.

Tabela 4 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento composto central.

Experimentos*	Matriz com valores reais e codificados						Resposta (cor)	
	Valores reais			Valores codificados			Z-LTA	SOD
	Temp. (°C)	Tempo (h)	S/Na ₂ CO ₃	V ₁	V ₂	V ₃		
1 ⁽¹²⁾	500	3	2:1	-1	-1	-1		
2 ⁽¹⁷⁾	600	3	2:1	1	-1	-1		
3 ⁽⁶⁾	500	7	2:1	-1	1	-1		
4 ⁽⁵⁾	600	7	2:1	1	1	-1		
5 ⁽¹⁾	500	3	3:1	-1	-1	1		
6 ⁽³⁾	600	3	3:1	1	-1	1		
7 ⁽¹⁰⁾	500	7	3:1	-1	1	1		
8 ⁽¹⁵⁾	600	7	3:1	1	1	1		
9 ⁽¹¹⁾	550	5	5:2	0	0	0		
10 ⁽⁸⁾	550	5	5:2	0	0	0		
11 ⁽¹⁴⁾	550	5	5:2	0	0	0		
12 ⁽¹³⁾	466	5	5:2	-1,68	0	0		
13 ⁽¹⁶⁾	634	5	5:2	1,68	0	0		
14 ⁽⁹⁾	525	1,64	5:2	0	-1,68	0		
15 ⁽⁷⁾	525	8,36	5:2	0	1,68	0		
16 ⁽²⁾	525	5	1,66	0	0	-1,68		
17 ⁽⁴⁾	525	5	3,34	0	0	1,68		

4.5 CLASSIFICAÇÃO DE CORES MUNSELL

O sistema de Munsell é fundamentado na percepção tridimensional da cor, com suas coordenadas sendo a matiz (H), a luminosidade (V) e a saturação (C), representadas em inglês como hue, value e chroma, respectivamente.

Segundo a NBR 12694, a matiz representa a própria identificação da cor, como azul, violeta, vermelho, amarelo, laranja e púrpura; a luminosidade classifica cada cor por tonalidade, indo de claras a escuras, enquanto a saturação define a pureza da cor. No sistema alfanumérico de Munsell, os códigos de cores são compostos pelo conjunto H V/C, onde H varia de 0 a 100 e é acompanhado por uma das seguintes letras: B (azul), G (verde), Y (amarelo), R (vermelho) e P (púrpura), ou uma combinação delas, como BG, GY, YR, RP e

PB; e a luminosidade varia de 0 a 10 (Menezes 2013). A Figura 12 exemplifica o código desse sistema para a cor destacada:

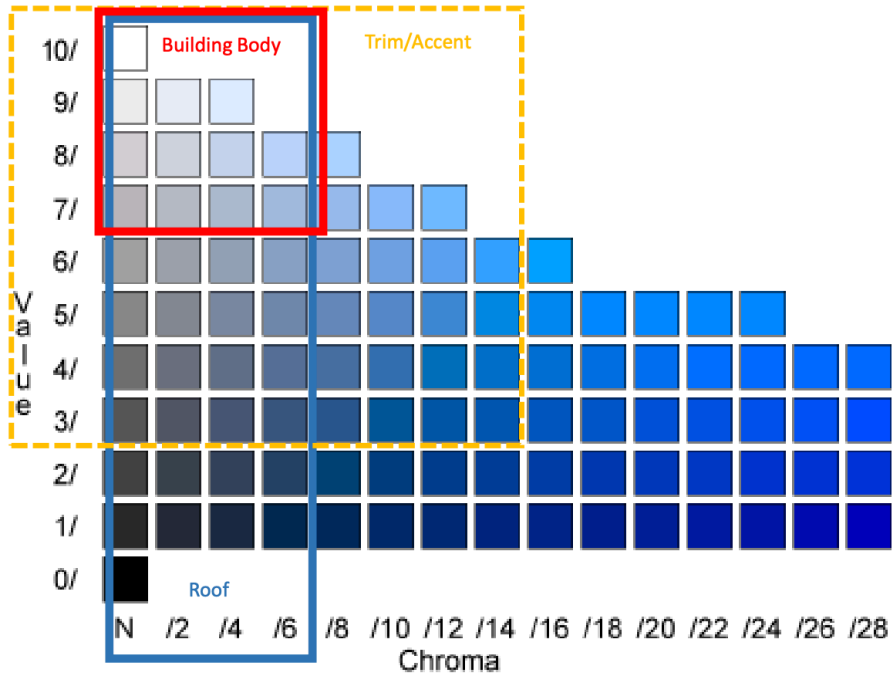


Figura 12 - Classificação pelo Sistema de Cores Munsell para a cor em destaque. Fonte: (Munsell System 2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA (REJEITO DE CAULIM E ZEÓLITAS)

5.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 5 mostra os resultados da análise química da amostra de rejeito de caulim (RC), demonstrando que o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) são os principais constituintes desses materiais, correspondendo a 66,02% do total. O óxido de cálcio (CaO) pode estar presente como uma impureza, uma vez que o resíduo é proveniente da mina. As baixas porcentagens de TiO_2 podem estar relacionadas a outros minerais, como o anatásio, que não foram detectados na análise por DRX devido à sua baixa concentração, abaixo do limite de detecção.

Para a composição química da zeólita LTA e da sodalita, conforme demonstrado na Tabela 6, em ambas as zeólitas, a razão Si/Al é de aproximadamente 1, o que está de acordo com os valores de referência para a classe das zeólitas. Além disso, pode-se observar um aumento significativo nos teores de óxido de sódio (Na_2O) nos produtos de síntese (Hildebrando *et al.* 2012, Paz *et al.* 2010).

Tabela 5 - Composição química do Rejeito de Caulim

Composição	wt%
SiO_2	35,6
Al_2O_3	30,4
CaO	14,9
Na_2O	1,36
TiO_2	1,17
Cl	0,87
Fe_2O_3	0,95
SO_3	0,45
MgO	0,27
P_2O_5	0,2
Zr_2O	0,11
P.F	13,7

Tabela 6 - Composição química da zeólita LTA e da sodalita.

Composição (wt%)	Zeólita LTA	Sodalita
SiO ₂	34,8	36,0
Al ₂ O ₃	29,1	29,9
Na ₂ O	17,7	21,8
TiO ₂	0,86	0,92
Fe ₂ O ₃	0,52	0,58
PF	17,0	10,9

5.1.2 Difractometria de raios-X

A análise por difração de raios-X foi empregada para identificar e quantificar as estruturas cristalinas presentes na amostra, utilizando comparações dos difratogramas com padrões do banco de dados do ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Power Diffraction File).

O difratograma revelou picos distintos, evidenciando a presença de material cristalino na amostra, mostrado na Figura 13. Notadamente, foram identificados picos característicos da caulinita, o mineral predominante, destacando-se os picos principais em 7,15Å (001) e 3,5Å (002), além de picos menores. A presença de quartzo (3,34Å) também foi identificada (Maia *et al.* 2007). Destaca-se a observação do Tripé de Hinckley no difratograma, que descreve o grau de ordenamento da estrutura da caulinita por meio de reflexões intensas e definidas.

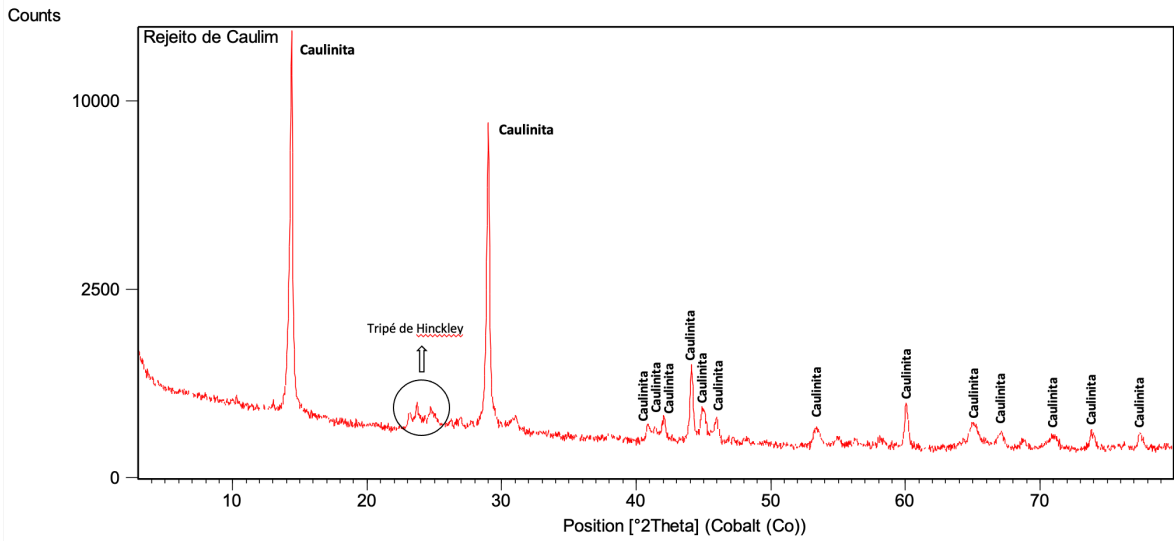


Figura 13 – Difratoograma de raios X do Rejeito de Caulim.

Na Figura 14, são observados no difratograma os picos em 12,27Å (001), 8,68Å (002), 5,49 (003) e 3,70Å (004), características de uma zeólita extremamente cristalina. Além disso, há um pico de quartzo em 3,34Å, associado ao material de partida da síntese, o rejeito, que mesmo após beneficiamento ainda contém uma grande quantidade desse mineral. Outras substâncias, representadas pelos picos menores no difratograma, como óxido de alumínio e titânio, dióxido de silício, entre outras, podem não ter sido identificadas no DRX devido à sua baixa concentração, abaixo do limite de detecção da técnica de caracterização em questão (Carneiro *et al.* 2003).

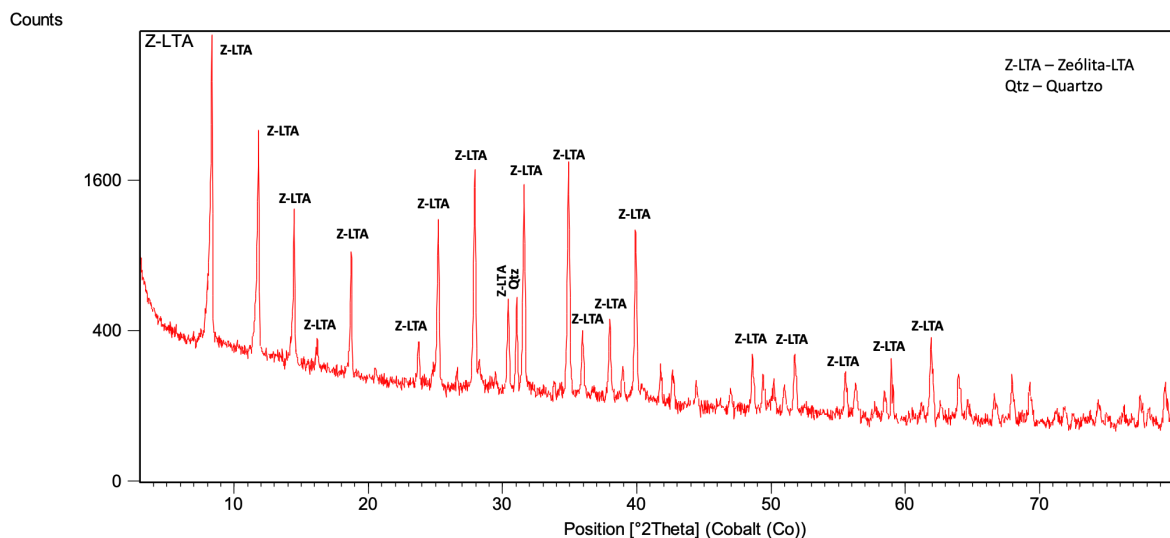


Figura 14 – Difratoograma de raios X da zeólita LTA.

Na Figura 15, é apresentado o difratograma obtido da síntese de sodalita, revelando a formação de uma única fase. No entanto, observam-se alguns picos mais alargados e com baixa cristalinidade, o que pode estar relacionado às condições de síntese. Apesar disso, o resultado foi satisfatório.

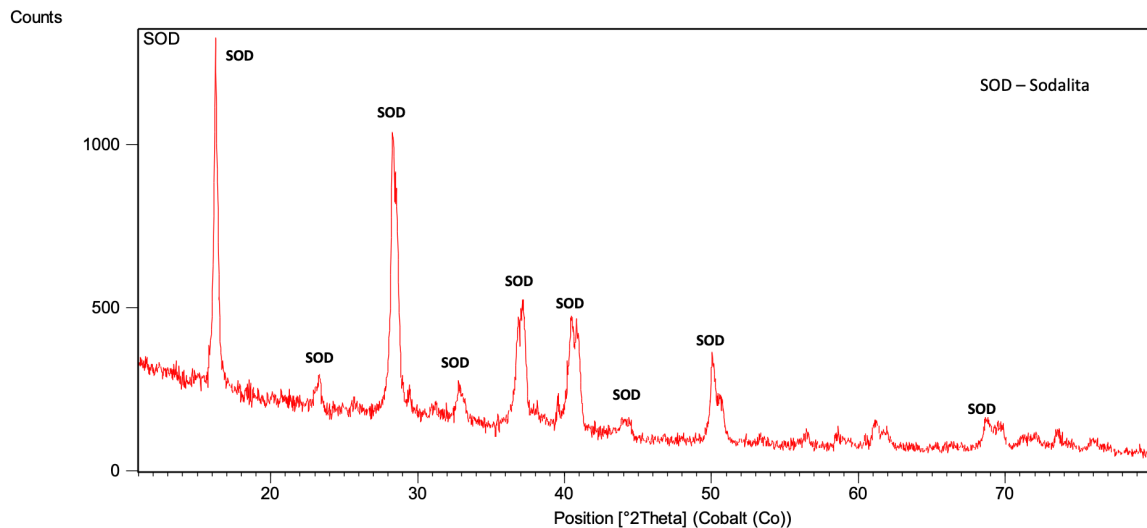
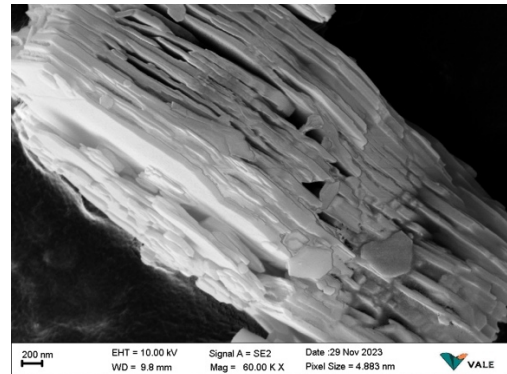
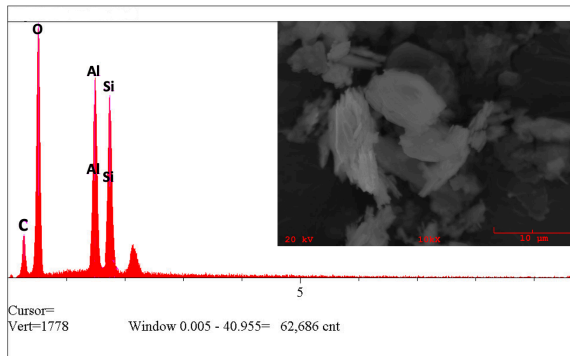


Figura 15 – Difratograma de raios X da sodalita.

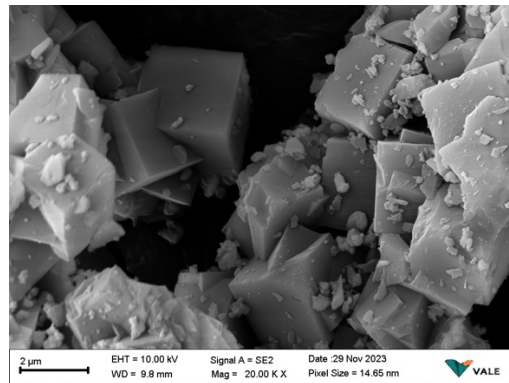
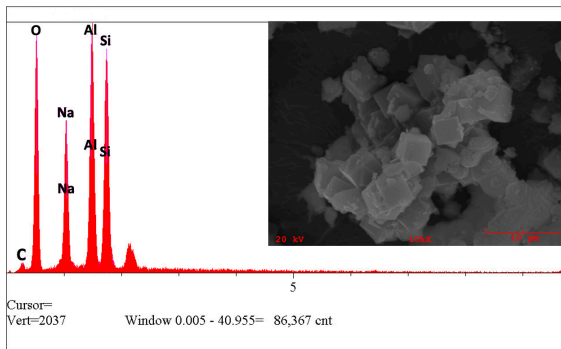
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A micrografia apresentada na Figura 16.a retrata o rejeito caulínítico. Devido à predominância de caulinita, a morfologia desse rejeito coincide com a descrita na literatura para esse mineral argiloso: cristais pseudo-hexagonais com arranjo em forma de livros. Além disso, os espectros de EDS de alta intensidade indicaram uma alta presença de Al e Si, confirmando que o material é predominantemente composto por caulinita. Para a Figura 16.b, temos a micrografia da zeólita LTA, onde são evidentes os cristais cúbicos bem definidos, confirmando o produto de síntese como zeólita LTA. No entanto, também é possível observar uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente metacaulinita que não reagiu completamente. Os espectros de EDS apoiam essa observação, mostrando a presença de sódio, o que indica a dissolução do Na conforme necessário para a síntese. Na Figura 16.c, a micrografia da sodalita revela formas arredondadas características dos policristais, semelhantes a novelos de lã, que crescem e se aglomeram repetidamente. Nos espectros de EDS, também se observa a presença de sódio, além de espectros intensos de Al e Si (Paz *et al.* 2010, Bieseki *et al.* 2013).

a) Rejeito de caulim



b) Zeólita-LTA



c) Sodalita

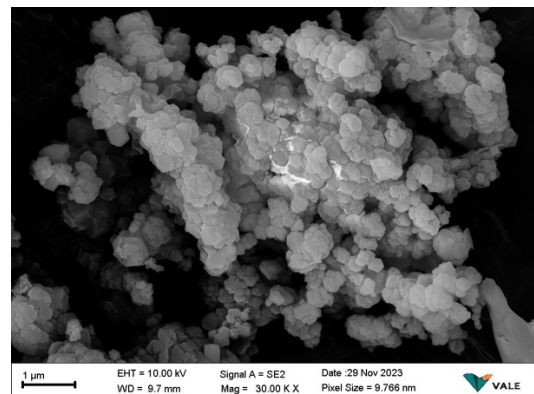
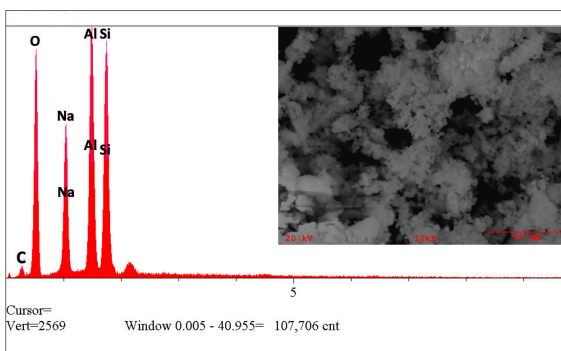


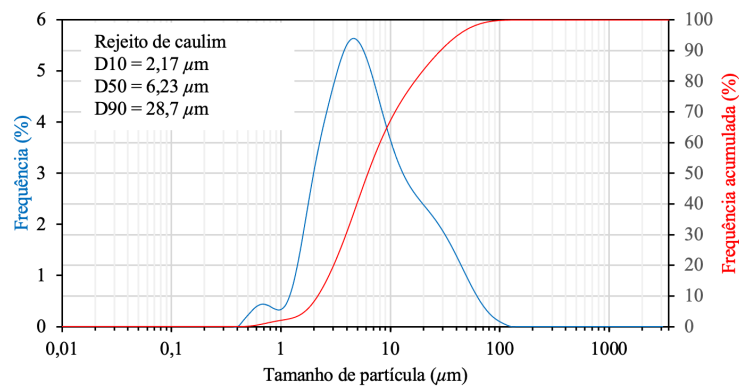
Figura 16 - Micrografias com EDS do material de partida e dos produtos de síntese: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.

5.1.4 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

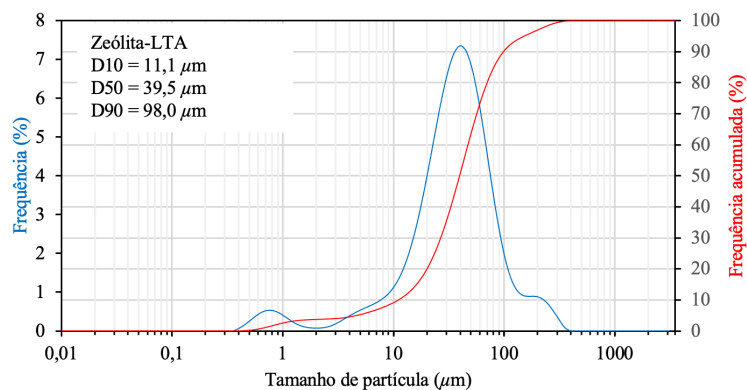
Os valores de D10, D50 e D90 representam a distribuição de tamanho de partículas em uma amostra, indicando a porcentagem relativa de partículas com diâmetro igual ou inferior a um determinado tamanho. O valor de D50, especificamente, representa o diâmetro médio das partículas na amostra.

Na Figura 17, tem-se a distribuição de tamanho de partícula da qual observa-se que o rejeito de caulim (Figura 17.a) possui uma granulometria extremamente fina, mesmo sendo rejeito, que é descartado por não atender a especificação granulométrica desejadas pela indústria. Para os valores de DTP das duas zeólita, observou-se que a sodalita possui D10 (0,964 μm) e D50 (18,4 μm) menores que as da zeólita LTA. Já o D90 da zeólita LTA (98 μm) é maior que a da sodalita (154 μm).

a)



b)



c)

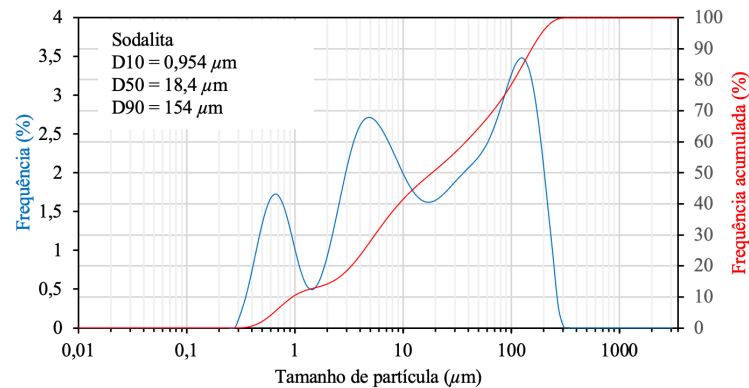


Figura 17 - Distribuição de tamanho de partícula das amostras: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.

5.1.5 Potencial de carga zero (PCZ)

O pH do meio aquoso desempenha dois papéis específicos. Um deles é a alta afinidade dos íons H^+ para neutralizar as cargas negativas permanentes da dupla camada elétrica (DCE) dominante nas superfícies, enquanto o outro é fornecer espécies químicas (H^+ e OH^-) para as reações protolíticas na superfície, especialmente nos locais de borda, onde a dupla camada elétrica oculta e dependente do pH (Tombács & Szekeres 2004).

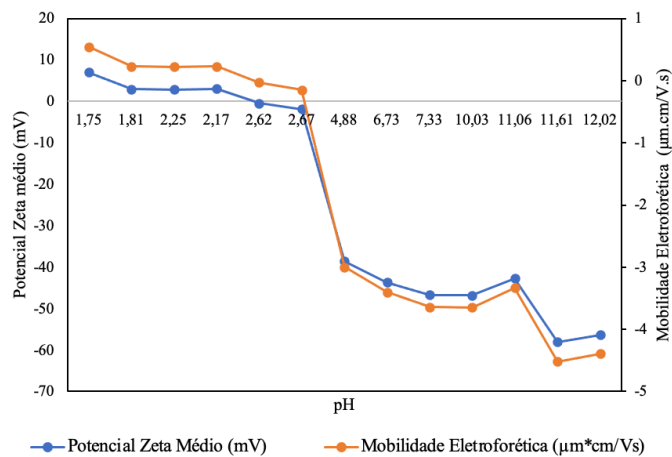
A Figura 18 apresenta os valores do PCZ do rejeito de caulim, zeólita LTA e sodalita, bem como as médias das medidas do potencial zeta em função do pH e da mobilidade eletroforética. Na Figura 18.a, referente ao rejeito de caulim, os resultados mostraram um PCZ com pH aproximado de 2,60. Observa-se um potencial zeta negativo na maioria das faixas de pH testadas, o que sugere uma semelhança com as faces basais de sílica, as quais são conhecidas por apresentarem carga negativa. No caso da caulinita, que consiste em camadas T e O em proporções iguais, é esperada uma contribuição equitativa de ambas as camadas, refletida em uma transição gradual do potencial zeta positivo para o negativo. No entanto, essa tendência é consistente com observações anteriores em estudos sobre caulinita (Ndlovu *et al.* 2014).

O pH do meio aquoso desempenha dois papéis específicos: um deles é a alta afinidade dos íons H^+ para neutralizar as cargas negativas permanentes da DCE dominante nas faces, enquanto o outro é fornecer espécies químicas (H^+ e OH^-) para as reações protolíticas da superfície em locais de borda (Tombács & Szekeres, 2004). Nessas regiões, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica oculta, que é dependente do pH.

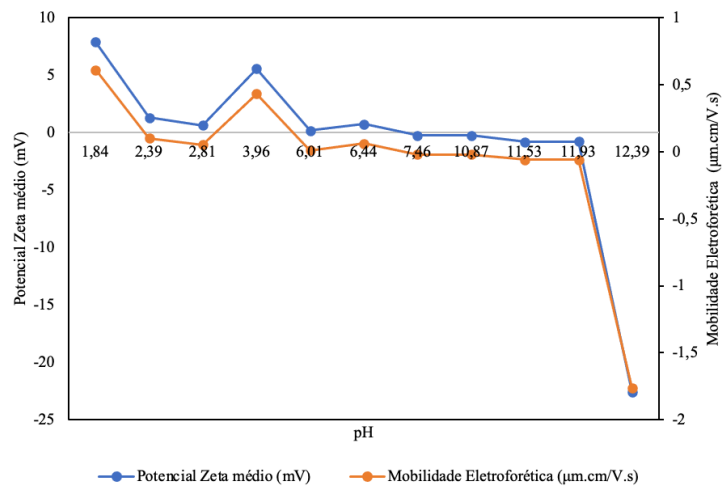
Na Figura 18.b, o PCZ apresenta pH em torno de 6,0. No entanto, observa-se um comportamento do potencial zeta em torno de zero, do pH 2,39 ao pH 11,93, e em torno do pH 12, o comportamento da zeólita teve uma mudança brusca do potencial zeta para o negativo.

A Figura 18.c mostra que a sodalita tem um PCZ aproximadamente em pH 7,59. Seu comportamento no potencial zeta migra do positivo para o negativo, expondo de forma gradual seu comportamento em meio ácido e em meio básico.

a)



b)



c)

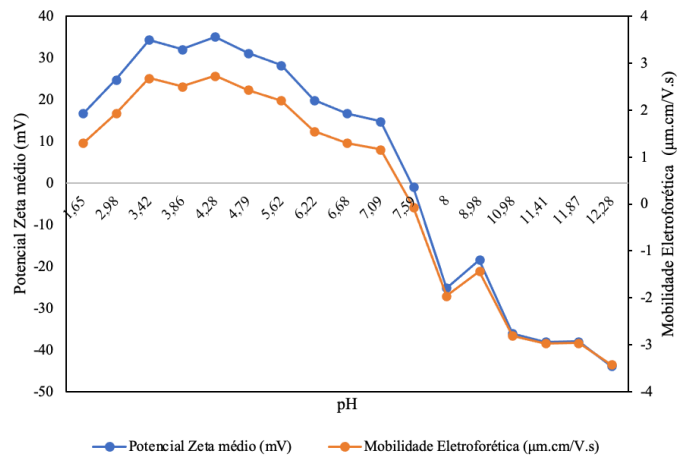


Figura 18 - Gráficos referentes ao PCZ e Mobilidade eletroforética: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.

5.1.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

Utilizou-se cerca de 21 mg de amostra de RC para a análise. As curvas de Análise Calorimétrica Exploratória e Termogravimétrica do Rejeito de Caulim estão apresentadas na Figura (Figura 19.a). O rejeito de caulim é composto principalmente de caulinita, um filossilicato do grupo do caulim que apresenta uma estrutura 1:1. Esta estrutura consiste em uma folha tetraédrica, composta de silício coordenado tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaédrica, constituída por alumínio coordenado octaedricamente a oxigênio e grupos OH.

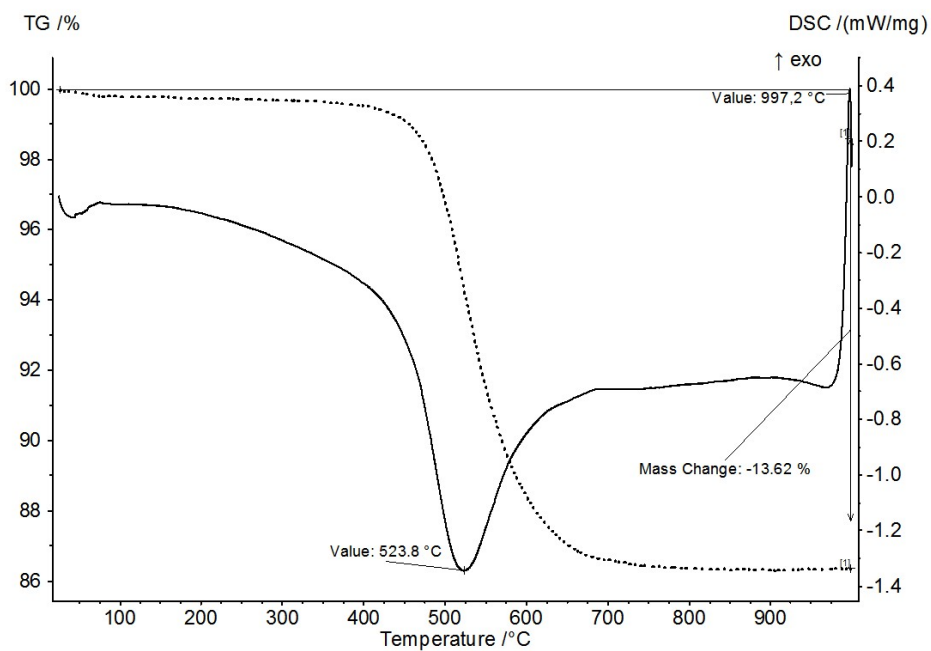
Observa-se que, na temperatura em torno de 523,8 °C, há um pico endotérmico correspondente à desidroxilação da caulinita. Nesse processo, o íon OH^- estrutural é liberado na transformação da caulinita em metacaulinita, resultando em uma perda de massa, conforme demonstrado na reação: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Além disso, observa-se um pico exotérmico em 997,2 °C, que corresponde à decomposição da metacaulinita em mulita (Carneiro *et al.* 2003).

Para o gráfico de DSC e TG da zeólita LTA (Figura 19.b), foram observados dois picos endotérmicos através da análise termo diferencial. O primeiro ocorreu a 175°C, relacionado à perda de água do material, enquanto o segundo, a 400°C, correspondeu à desidratação da zeólita. A análise termogravimétrica também revelou uma perda de massa endotérmica devido à desidratação, iniciando-se a 50°C e encerrando-se a 400°C. Além disso,

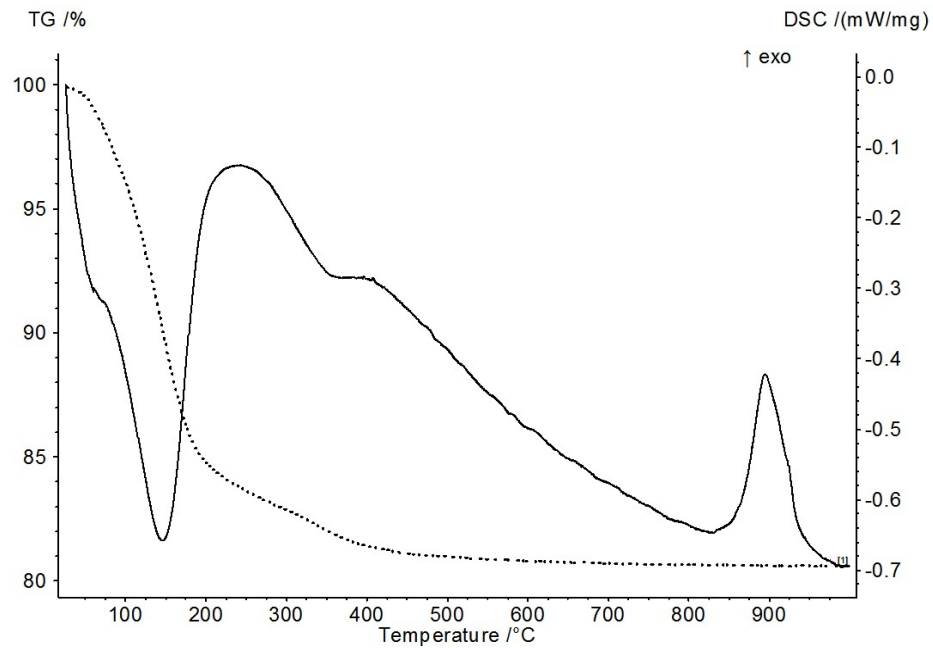
foram observados picos exotérmicos próximos a 900°C, sugerindo uma possível transformação de fase zeolítica em outra fase mineralógica (Maia *et al.* 2007).

Na Figura 19.c, são apresentados os resultados de DSC e TG da sodalita. Na faixa de temperatura entre 25 e 210°C, observa-se picos endotérmico, indicativo da remoção da água superficial adsorvida pelo material e devido a dexidroxilação. Entre 240 e 400°C, há um processo endotérmico característico da perda de água dos poros e canais do material zeolítico. Na faixa de temperatura entre 740,7 e 852,2°C, são observados dois picos exotérmicos, sugerindo uma possível transformação da metacaulinita não reagida em mulita, seguida pela degradação da sodalita para nefelina (Coelho 2016).

a)



b)



c)

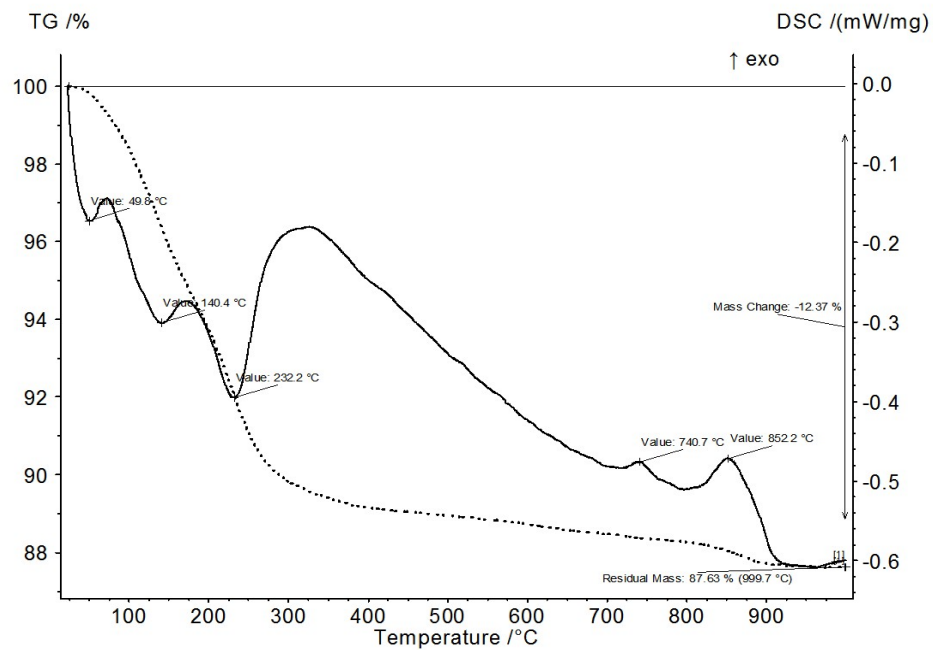


Figura 19 - Curvas de DSC e TG das amostras: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita-LTA e c) Sodalita.

5.1.7 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho é uma técnica instrumental fundamental para investigar as propriedades químicas dos argilominerais (Rodrigues *et al.* 2021). Na Figura 20, foram apresentados os resultados obtidos por ATR e transmitância das amostras de

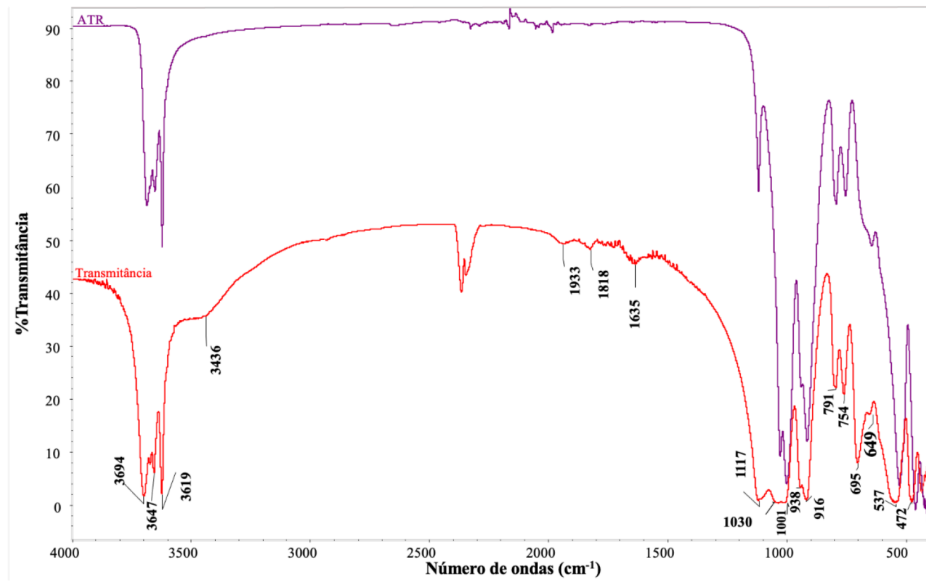
rejeito de caulim, zeólita LTA e sodalita. No que diz respeito aos espectros de absorção no infravermelho por ATR e transmitância do rejeito de caulim (Figura 20.a), nota-se que os resultados são semelhantes para ambos os métodos e podem ser utilizados de forma intercambiável. No entanto, para efeitos de análise, optou-se por considerar os resultados obtidos pelo método de transmitância.

Observa-se no espectro predominantemente as bandas características da caulinita, com três bandas de estiramento do grupo OH em 3694, 3647 e 3619 cm^{-1} . Bandas largas em 3436 e 1635 cm^{-1} correspondem à ligação O-H da água livre. Em torno de 2400 cm^{-1} , há uma interferência correspondente à atmosfera do equipamento e à hidratação da amostra. As bandas presentes em 1117, 1030 e 1001 cm^{-1} são estiramentos de Si-O, que foram ampliados devido à grande quantidade de amostra utilizada para a confecção da pastilha; em 938 e 916 cm^{-1} , encontram-se bandas de deformação Al-OH; e em 791, 754 e 695 cm^{-1} , uma banda de vibração característica da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 . As bandas em 649, 537 e 472 cm^{-1} são características da ligação Si-O (Demortier *et al.* 1999, Paz *et al.* 2010). Dessa forma, os espectros indicam a presença predominante de caulinita como fonte de silício e alumínio.

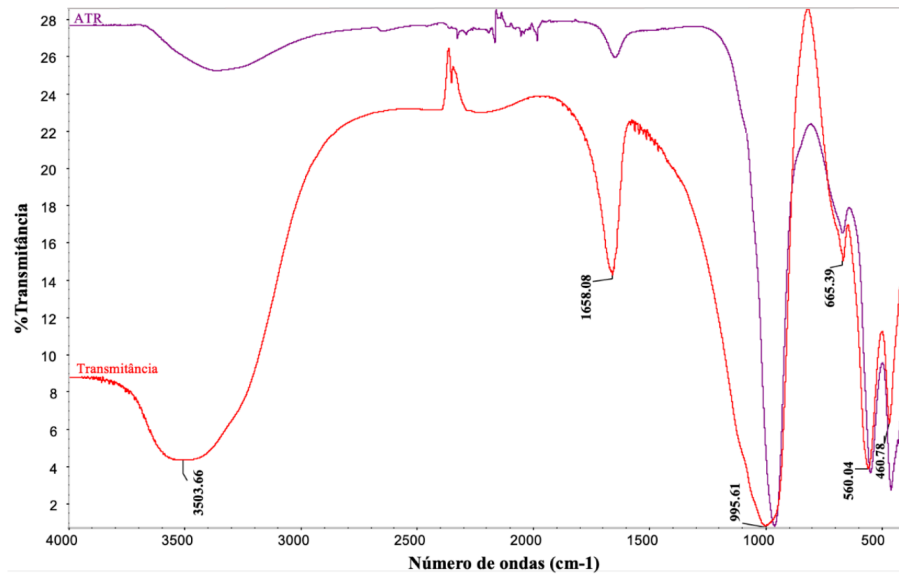
Para os espectros de infravermelho da zeólita LTA (Figura 20.b), foram identificadas bandas em 3503 e 1658 cm^{-1} , atribuídas às águas zeolíticas. A presença de material zeolítico na amostra foi confirmada pela banda em 995 cm^{-1} , próxima à banda característica localizada em 1000 cm^{-1} , que é associada à ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 . Além disso, as bandas em torno de 665, 560 e 460 cm^{-1} indicaram a cristalização da zeólita-LTA para o produto sintetizado a 95 °C (Maia *et al.* 2007).

Os espectros vibracionais da sodalita (Figura 20.c) permitiram a identificação das espécies hospedadas dentro das cavidades sodalita, como OH, com sua banda em torno de 3504 cm^{-1} ; H_2O , próxima de 3600 cm^{-1} e 1654 cm^{-1} ; e CO_3^{2-} , em torno de 1384 cm^{-1} . Além disso, foi possível observar o surgimento das bandas 659 e 698 cm^{-1} , características da sodalita básica (Paz *et al.* 2010).

a)



b)



c)

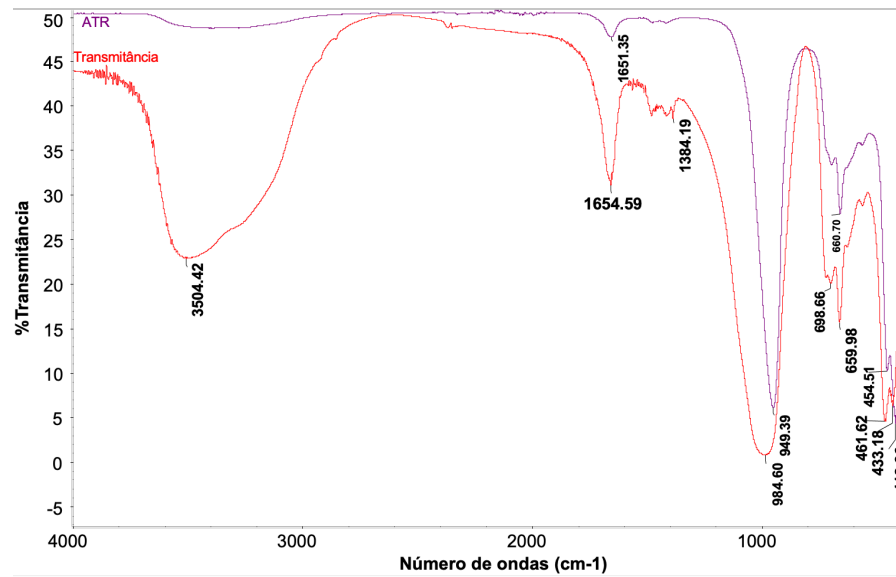


Figura 20 - Espectros vibracionais por ATR e Transmitância: a) Rejeito de caulim; b) Zeólita LTA e c) Sodalita.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO PIGMENTO ULTRAMAR

5.2.1 Planejamento Fatorial Completo

O planejamento fatorial completo determinou os fatores de síntese que influenciavam na cor do pigmento zeolítico. As avaliações foram discutidas e classificadas em uma escala de 1 a 10, onde 1 representava a cor azul menos intensa e 10, a mais intensa, conforme ilustrado na Figura 21. Qualquer cor que não se enquadrava na tonalidade azul recebeu uma atribuição de zero. A matriz com os valores reais e codificados estão detalhados na Tabela 7.

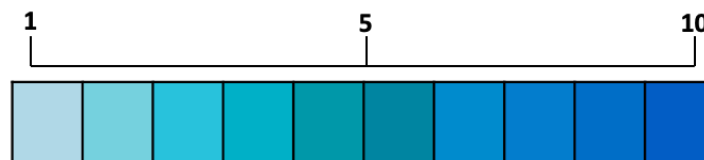


Figura 21 - Escala de 1 a 10 para a cor azul (imagem ilustrativa).

Tabela 7 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento fatorial completo.

Experimentos*	Valores reais			Valores codificados			Resposta (cor)	
	Temp. (°C)	Tempo (h)	S/Na ₂ CO ₃	V ₁	V ₂	V ₃	Z-LTA	SOD
1 ⁽¹⁾	450	3	3:1	-1	-1	-1	6	0
2 ⁽³⁾	600	3	3:1	1	-1	-1	9	0
3 ⁽⁴⁾	450	7	3:1	-1	1	-1	10	0
4 ⁽²⁾	600	7	3:1	1	1	-1	5	0
5 ⁽⁸⁾	450	3	5:1	-1	-1	1	3	0
6 ⁽⁶⁾	600	3	5:1	1	-1	1	2	0
7 ⁽⁵⁾	450	7	5:1	-1	1	1	4	0
8 ⁽⁷⁾	600	7	5:1	1	1	1	1	0

Observou-se que todas as sínteses para o pigmento zeolítico a partir da zeólita LTA resultaram em cores azuis de tonalidades diferentes, classificadas de acordo com a escala adotada. No entanto, para o pigmento zeolítico obtido a partir da sodalita, não foi observada nenhuma alteração na coloração; o produto manteve a mesma tonalidade inicial de síntese. Dessa forma, as discussões foram direcionadas aos resultados obtidos para o pigmento a partir da zeólita LTA.

5.2.1.1 Análise dos principais efeitos e interações

Todas as variáveis foram significativas para obtenção da cor azul, no entanto obteve-se efeitos positivos e negativos. A Tabela 8 mostra os efeitos calculados para o planejamento fatorial completo.

Tabela 8 - Efeitos dos fatores calculados.

Efeito	Descrição	Valor do efeito
Principais (primeira ordem)	1	-1
	2	1,5
	3	-2
Secundários (segunda ordem)	12	-4,5
	13	-3
	23	-1,5
Terciário (terceira ordem)	123	1,5

Observou-se que, dentre as variáveis independentes, apenas a variável 2 apresentou um efeito positivo, e das interações, apenas a interação das três variáveis apresentou um valor

positivo. Para uma análise mais minuciosa dos efeitos importantes, foi verificada a porcentagem que cada quadrado dos efeitos exerce sobre a soma dos quadrados dos mesmos (conforme mostrado na Tabela 9). Neste caso, cada efeito foi elevado ao quadrado, e a soma foi calculada. Em seguida, foi calculada a contribuição que cada quadrado exerce sobre essa soma, conforme descrito na Equação 3. Pode-se concluir que os efeitos mais importantes foram as interações da variável 1 e 2 (12 = 49,39%), as interações entre as variáveis 1 e 3 (13 = 21,95%) e a variável 3 (3 = 9,76%). Esses foram os mais importantes, mas com efeitos negativos para o planejamento.

$$Porcetagem (P_i) = \left(\frac{Efeito_i^2}{\sum Efeito_i^2} \right) \times 100 \quad (3)$$

Tabela 9 - Contribuição que cada efeito exercer sobre a soma dos quadrados dos efeitos.

Identificação do efeito	efeito em ordem crescente	(Efeito)²	% de cada (Efeito)² em relação a soma	
12	-4,5	20,25	49,39	±81
13	-3	9	21,95	
3	-2	4	9,76	
23	-1,5	2,25	5,49	±19
1	-1	1	2,44	
2	1,5	2,25	5,49	
123	1,5	2,25	5,49	
Soma		41	100%	

5.2.2 Planejamento Composto Central

Para otimizar o processo de síntese para obtenção da cor azul ultramar as variáveis mais significativas foram submetidas a um planejamento composto central 2³. Em tal planejamento, cada variável foi examinada em 5 níveis distintos, todos normalizados entre -1,68 e +1,68. A Tabela 10 detalha o planejamento executado, exibindo tanto os níveis reais quanto os codificados, além dos resultados alcançados na síntese para zeólita LTA e sodalita.

Contudo, somente a zeólita LTA demonstrou resultados positivos para a formação do pigmento azul ultramar; a sodalita não exibiu qualquer alteração de cor. Portanto, as discussões se concentrarão exclusivamente nos resultados pertinentes à zeólita LTA. A Figura 22 mostra as fotografias dos produtos pigmentados obtidos na execução dos experimentos, assim como sua classificação no Sistema de Cores Munsell.

Tabela 10 - Matriz com valores reais e codificados para o planejamento composto central.

Matriz com valores reais e codificados								
Experimentos*	Valores reais			Valores codificados			Resposta (cor)	
	Temp. (°C)	Tempo (h)	S/Na₂CO₃	V1	V2	V3	Z-LTA	SOD
1 ⁽¹²⁾	500	3	2:1	-1	-1	-1	0	0
2 ⁽¹⁷⁾	600	3	2:1	1	-1	-1	0	0
3 ⁽⁶⁾	500	7	2:1	-1	1	-1	7	0
4 ⁽⁵⁾	600	7	2:1	1	1	-1	2	0
5 ⁽¹⁾	500	3	3:1	-1	-1	1	5	0
6 ⁽³⁾	600	3	3:1	1	-1	1	2	0
7 ⁽¹⁰⁾	500	7	3:1	-1	1	1	7	0
8 ⁽¹⁵⁾	600	7	3:1	1	1	1	1	0
9 ⁽¹¹⁾	550	5	5:2	0	0	0	7	0
10 ⁽⁸⁾	550	5	5:2	0	0	0	10	0
11 ⁽¹⁴⁾	550	5	5:2	0	0	0	9	0
12 ⁽¹³⁾	466	5	5:2	-1,68	0	0	0	0
13 ⁽¹⁶⁾	634	5	5:2	1,68	0	0	0	0
14 ⁽⁹⁾	525	1,64	5:2	0	-1,68	0	0	0
15 ⁽⁷⁾	525	8,36	5:2	0	1,68	0	8	0
16 ⁽²⁾	525	5	1,66	0	0	-1,68	0	0
17 ⁽⁴⁾	525	5	3,34	0	0	1,68	4	0

*ordem dos experimentos



Figura 22 - Classificação dos pigmentos segundo o sistema de cor de Munsell com suas respectivas ordens na matriz do experimento composto central.

Os dados do novo planejamento foram analisados por meio de uma análise de variância (ANOVA). Observou-se, conforme os dados mostrados na Tabela 11, que o modelo apresentou um bom ajuste. Para a razão MQFaj e a MQEP, o valor do F calculado é igual a 1,88, para o valor de F tabelado com 5 (MQFaj, numerador) e 2 (MQep, denominador) graus de liberdade é igual a 19,30, ou seja, $F_{cal} < F_{tab}$, é possível afirmar que seria um modelo ideal e que não apresenta falta de ajuste. Adicionalmente, as MQR e a MQr se mostraram estatisticamente distintas, indicando a significância do modelo, uma vez que o F calculado superou o F tabelado ($F_{cal} > F_{tab}$). A análise foi conduzida com um nível de confiança de 95%. O coeficiente de determinação, R^2 , apresentou um valor de 0,88, refletindo a proporção da variabilidade total explicada pelo modelo (relação entre SQR e SQT).

Tabela 11 - Descrição sucinta das SQ da tabela Anova.

Tabela Anova (Zeólita-LTA)					
Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Grau de liberdade	Média quadrática (MQ)	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)
Regressão (R)	189,30	9	21,03	5,54	3,29
resíduo (r)	26,58	7	3,80		
Total (T)	215,88	16	13,49		
Erro puro (EP)	4,67	2	2,33	1,88	19,30
Falta de ajuste (Faj)	21,91	5	4,38		
Variação explicada R ²	0,88	0,94			
Máx. variação explicável (R ² máx)	0,98	0,99			

Para calcular os coeficientes (b_i), utilizou-se o método de mínimos quadrados, Equação 4:

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (4)$$

Em que b representa o vetor de coeficientes (b_i), X é a matriz contendo as informações dos parâmetros codificados, e y é o vetor com as respostas experimentais.

Os resultados obtidos revelaram que apenas os coeficientes b_0 (constante), o coeficiente linear b_2 e dois coeficientes quadráticos (b_{11} e b_{22}), apresentaram significância, sendo essenciais na formulação do modelo. Dessa forma, os coeficientes insignificantes foram eliminados e o modelo foi recalculado.

Os parâmetros do modelo ajustado, contendo apenas 4 coeficientes, foram recalculados, revelando alterações na nova tabela ANOVA apresentada (Tabela 12). A SQT permaneceu inalterada, correspondendo aos mesmos dados experimentais. Contudo, o grau de liberdade associado à SQR mudou de 9 para 3 devido ao cálculo de somente 4 coeficientes. Houve ajustes na distribuição entre a SQR e a SQres, além de modificações na relação entre a SQFaj e a SQep, em virtude da adição de novas replicatas. O modelo manteve-se sem indicar falta de ajuste, visto que o F calculado (1,7) permaneceu abaixo do F tabelado (3,71). Notou-se uma redução no valor de R² para 0,58; entretanto, o modelo ainda se mostra coerente. Esta análise foi realizada com 95% de nível de confiança.

Tabela 12 - Descrição sucinta das SQ da tabela Anova para o modelo recalculado.

Tabela Anova (Zeólita-LTA)					
Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Grau de liberdade	Média quadrática (MQ)	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)
Regressão (R)	124,99	3	41,66	5,96	8,73
resíduo (r)	90,89	13	6,99		
Total (T)	215,88	16	13,49		
Erro puro (EP)	60,17	10	6,02	1,70	3,71
Falta de ajuste (Faj)	30,73	3	10,24		
Varição explicada R ²	0,58	0,76			
Máx. variação explicável (R ² máx)	0,72	0,85			

Após a execução dos experimentos foi gerada uma equação (5) de segunda ordem:

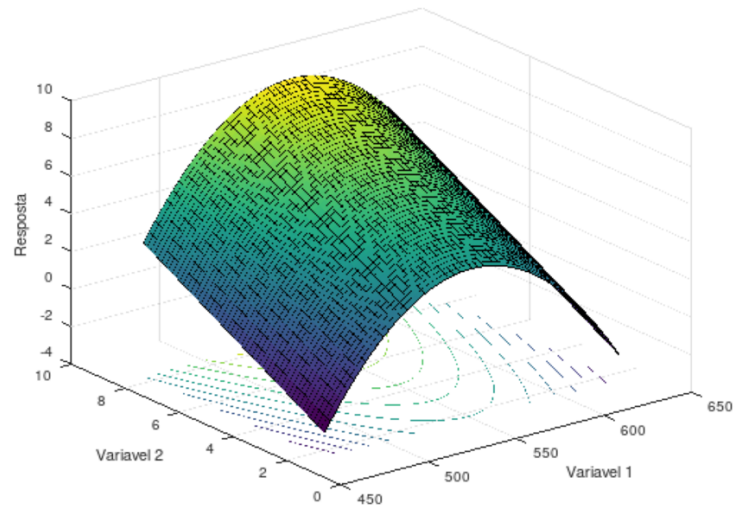
$$Y = b_0 + b_2V_2 + b_{11}V_1^2 + b_{33}V_3^2 \quad (5)$$

Onde y é a variável dependente, bi são dos coeficientes para V₁ (Temperatura °C) e V₂ (Tempo (horas)). Após aplicar o teste t, constatou-se os coeficientes significativos ao nível de confiança de 95%, e aplicou-se a Equação 6 ajustada que governa o modelo.

$$Y = 6,87 - 1,72V_2 + 2,36V_1^2 - 1,65V_3^2 \quad (6)$$

A partir da Equação 6, pode-se construir o gráfico de superfície de resposta e gráfico de contorno para o pigmento ultramar a partir da zeólita LTA (Figura 23).

a)



b)

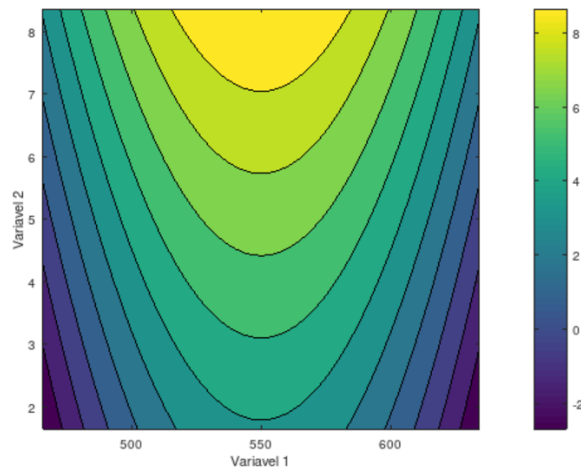


Figura 23 - (a) Gráfico de superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtido para otimização das variáveis.

Para identificar os parâmetros da região ótima do pigmento zeolítico tipo ultramar, foi utilizado o Solver do Excel, uma ferramenta que auxilia na resolução de problemas para alcançar um resultado otimizado. O Solver foi empregado para maximizar a função com base nos coeficientes (Coef) de b_0 , b_2 , b_{11} e b_{33} (conforme apresentado na Tabela 13). Assim, foram obtidos os valores codificados da região ótima de trabalho, juntamente com seus valores reais, como mostrado na Tabela 14. Os parâmetros foram reproduzidos experimentalmente e tiveram resultados condizentes a resposta desejada (Figura 24).

Tabela 13 - Coeficientes (Coef) e seus intervalos de confiança (IC).

	Coef	Coef-IC	Coef+IC	IC
b0	6,8675	4,3731	9,3619	2,4944
b2	1,7179	0,1576	3,2782	1,5603
b11	-2,3605	-4,0033	-0,7177	1,6428
b33	-1,6519	-3,2947	-0,0091	1,6428

Tabela 14 - Região ótima para o pigmento tipo ultramar a partir da zeólita-LTA com seus valores codificados e reais.

	Valores codificados	Valores reais
V ₁	0	550
V ₂	1,68	8,36
V ₃	0	2,5







Figura 24 - Região ótima do pigmento tipo ultramar a partir da zeólita-LTA.

Para simplificar, foram escolhidos alguns produtos do planejamento composto central, representando a região ótima para a obtenção do pigmento a partir da zeólita LTA e da sodalita. A condição ótima da zeólita LTA foi replicada para a sodalita para permitir uma comparação entre as zeólitas. Os experimentos selecionados do planejamento composto central foram o experimento 8, com resposta 1 (cor mínima) e o experimento 5, com resposta 5 (cor intermediária). Todos foram renomeados com as nomenclaturas indicadas na Tabela 15, onde também são apresentados os parâmetros de cada produto para maior clareza e a Tabela 16 que apresenta as fotografias das amostras para esclarecimento visual.

Tabela 15 - Nomenclatura e parâmetros de síntese dos pigmentos.

Legendas dos pigmentos		Zeólita	Razão S/Na ₂ CO ₃	Temperatura	Tempo
Experimento 8 - LTA	P1-LTA	Zeólita LTA	3:1	600°C	7h
experimento 5 - LTA	P2-LTA	Zeólita LTA	3:1	550°C	3h
Região ótima - LTA	P3-LTA	Zeólita LTA	5:2	500°C	8h21
Região ótima - SOD	P4-SOD	Sodalita	5:2	550°C	8h21

Tabela 16 - Identificação e fotografias dos produtos pigmentados.

Amostra	P1-LTA	P2-LTA	P3-LTA	P4-SOD
Pigmento zeolítico				
Classificação Munsell	5PB 8/2	5PB 3/8	5PB 2/28	5PB 9/N

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIGMENTADOS

5.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Na análise da composição química dos pigmentos (Tabela 17), destaca-se a incorporação dos cromóforos de enxofre na zeólita LTA, evidenciada pelo aumento do teor de enxofre. Por outro lado, essa incorporação não é observada no produto P4-SOD, que apresenta baixo teor de enxofre, indicando que a inserção não ocorreu na sodalita. Após o processo de pigmentação, a razão Si/Al permaneceu em aproximadamente 1 em ambos os casos.

Tabela 17 - Composição química dos pigmentos zeolíticos tipo ultramar.

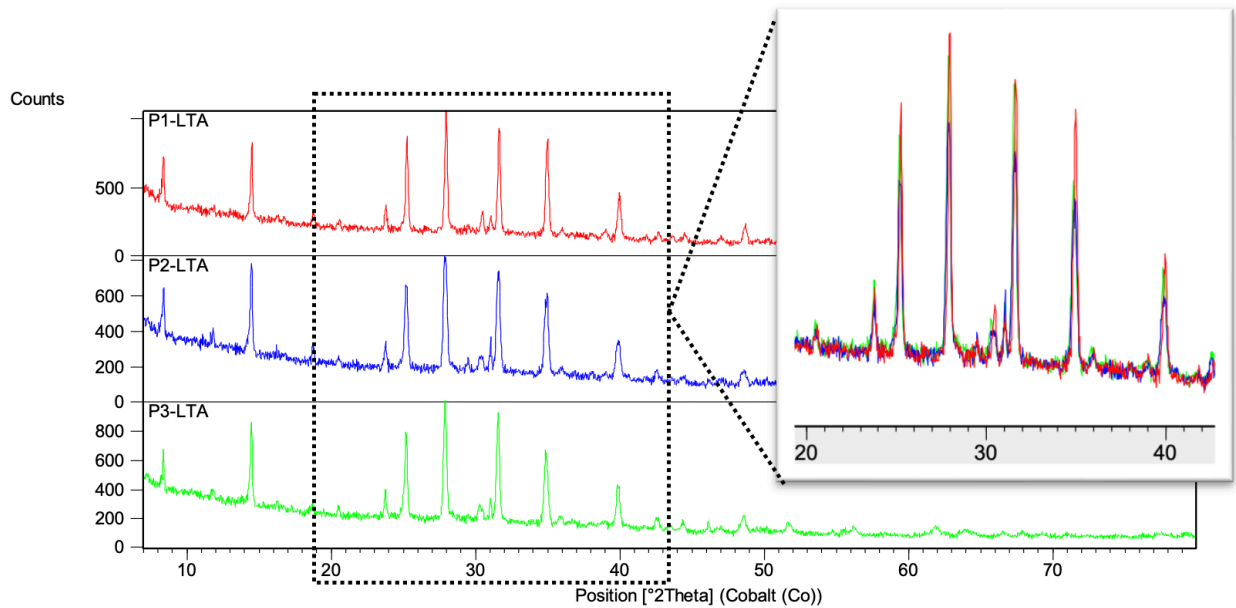
Composição (wt%)	P1-LTA	P2-LTA	P3-LTA	P4-SOD
SiO ₂	32,0	32,5	31,7	36,7
Al ₂ O ₃	25,8	26,5	26,3	30,5
Na ₂ O	20,8	20,1	20,3	21,7
SO ₃	7,9	5,4	6,9	0,83
TiO ₂	0,81	0,78	0,76	0,99
Fe ₂ O ₃	0,51	0,49	0,51	0,57
PF	12,3	14,3	13,5	8,7

5.3.2 Difractometria de raios-X

Na Figura 25.a, o difratograma dos produtos pigmentados, P1-LTA, P2-LTA e P3-LTA, quando comparados à zeólita, revela que as fases são mantidas, embora haja uma diminuição significativa na intensidade dos picos. Esse fenômeno pode estar relacionado à desidratação dos pigmentos durante a calcinação. Além disso, são observados deslocamentos para a esquerda no eixo 2θ , mais pronunciados em torno de 25° - 35° . Esses deslocamentos indicam a inserção dos polissulfetos cromóforos nos canais e poros da zeólita LTA. Essa alteração é mais evidente para a amostra P3-LTA, sugerindo uma maior inserção dos cromóforos nesse produto, o que confirma o sucesso do planejamento, já que essa amostra representa o pigmento otimizado (Kowalak *et al.* 2003, Menezes *et al.* 2017, Wang *et al.* 2020).

O difratograma do produto P4-SOD (Figura 25.b) mostra que não houve alteração nas fases quando comparado ao difratograma da sodalita, no entanto, observa-se que houve um aumento da cristalinidade, que pode estar relacionada com dissolução do Na durante a calcinação, já que houve aumento de temperatura e tempo.

a)



b)

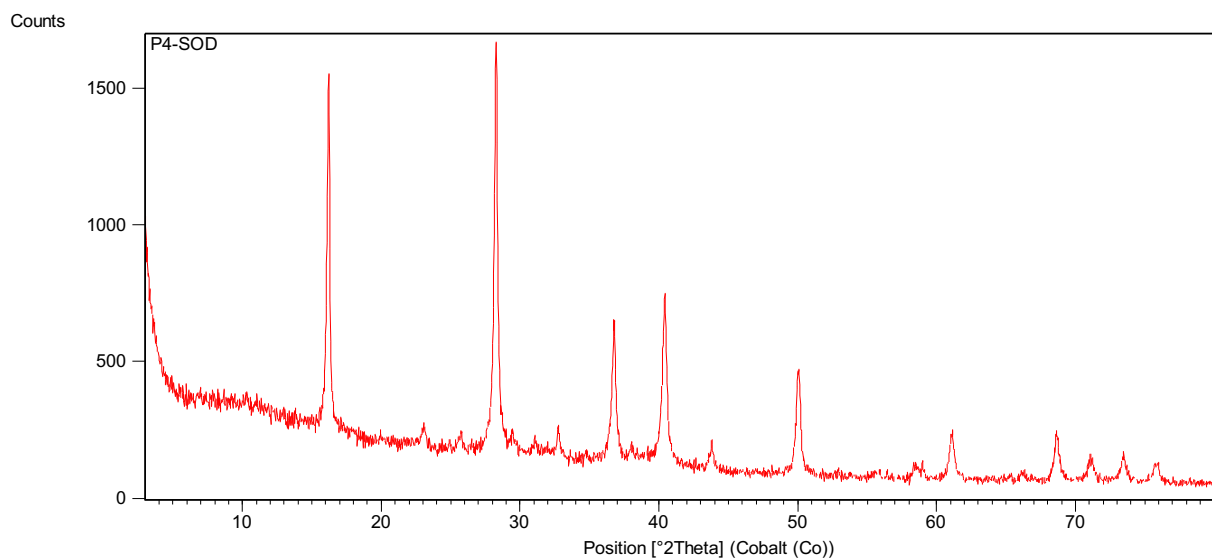


Figura 25 – Difratoformas de raios X com os produtos de pigmentação: a) P1-LTA, P2-LTA e P3-LTA; e b) P4-SOD.

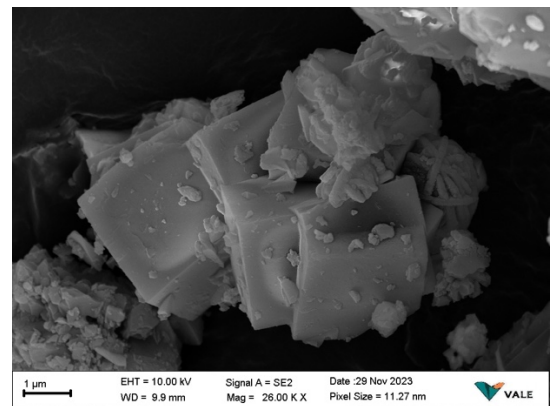
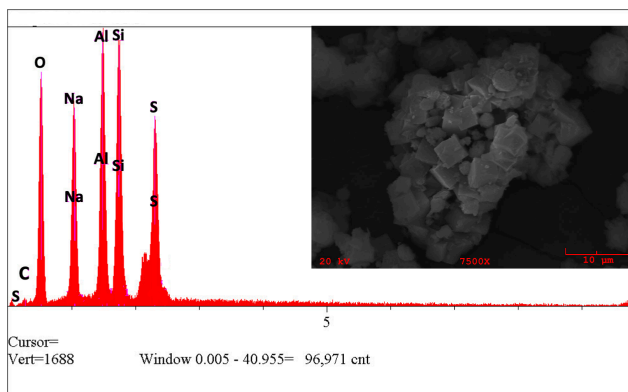
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

Nas micrografias da Figura 26.a.b.c, são observados os cristais cúbicos da zeólita LTA, indicando que a estrutura foi mantida mesmo após a pigmentação. Também é perceptível uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente relacionado à metacaulinita não completamente reagida durante a síntese. Os espectros de EDS revelam a

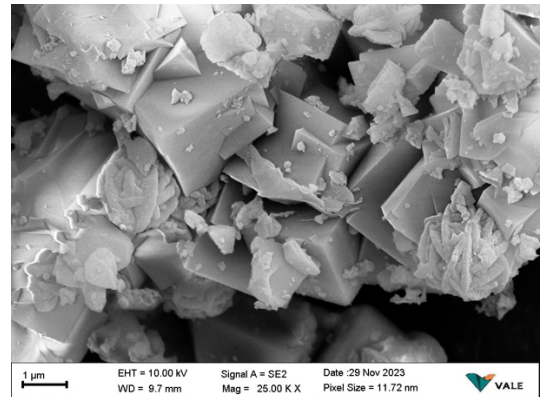
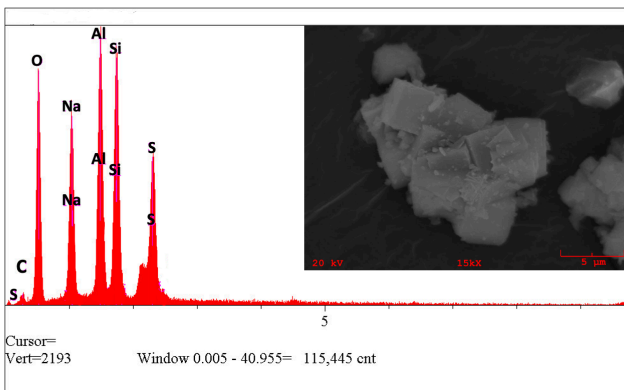
presença de enxofre nas amostras, confirmando a inserção dos cromóforos nos poros e cavidades da zeólita LTA durante a calcinação.

Já as micrografias da Figura 26.d mostram o produto pigmentado da sodalita, que manteve sua estrutura arredondada e aglomerada. Nos espectros de EDS, não foram observados picos relacionados ao enxofre, indicando a ausência de inserção do cromóforo na estrutura da sodalita.

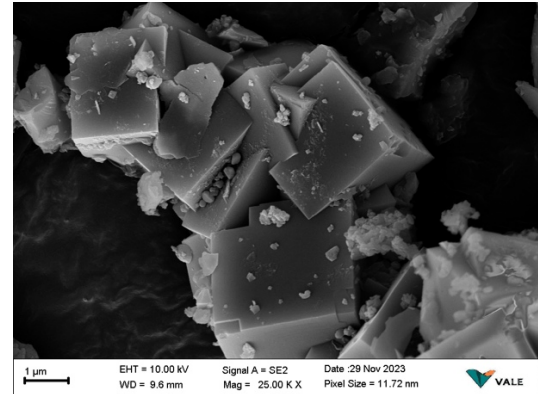
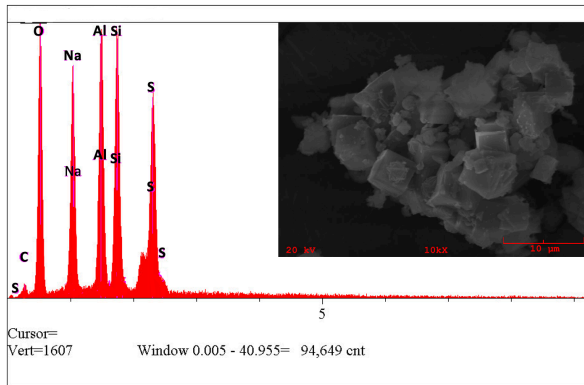
a) P1-LTA



b) P2-LTA



c) P3-LTA



d) P4-LTA

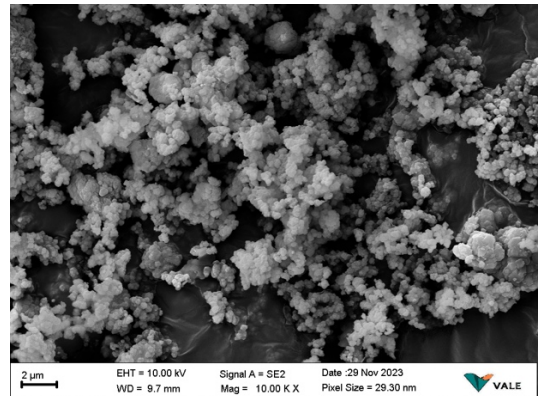
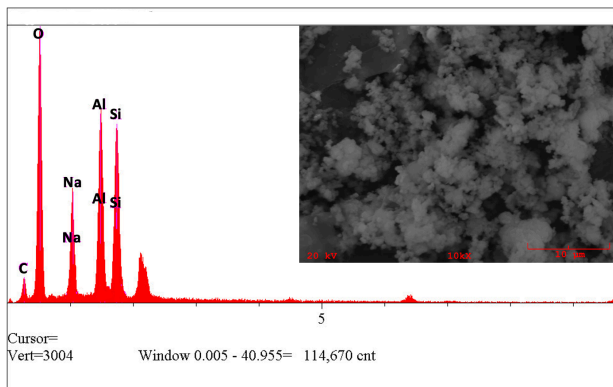
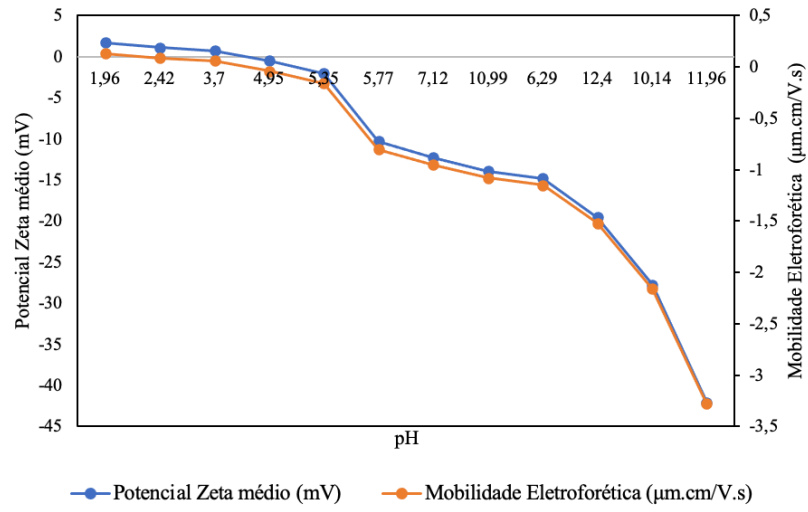


Figura 26 - Micrografias com EDS dos pigmentos zeolíticos: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e c) P4-SOD.

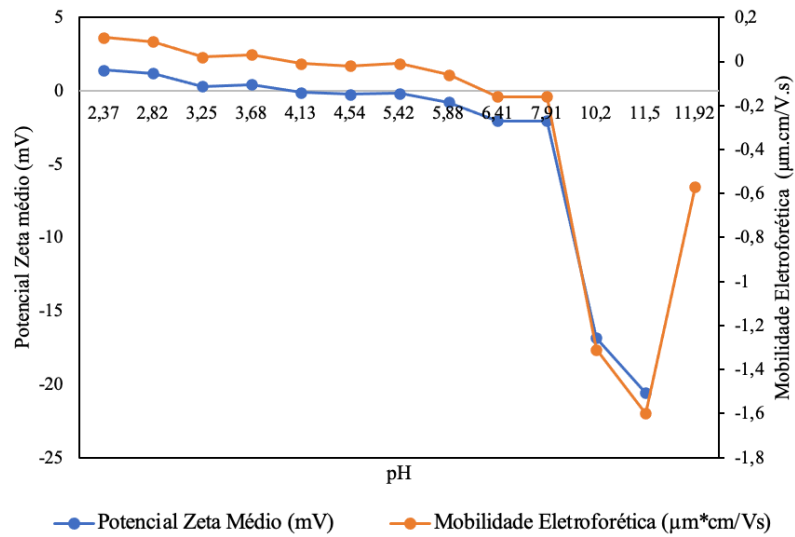
5.3.4 Potencial de carga zero (PCZ)

A Figura 27 apresenta os valores de PCZ dos pigmentos, onde é possível observar que para as amostras P1-LTA (a), P2-LTA (b) e P3-LTA (c), os valores encontrados de PCZ foram aproximadamente 4,9, 4,13 e 3,7, respectivamente, indicando comportamentos semelhantes entre essas amostras. Quanto à amostra P4-SOD (d), seu valor de PCZ foi de ~ 7 . Todas as amostras apresentaram transição do potencial zeta do positivo para o negativo, indicando que, quando aplicadas em meio básico, terão comportamento negativo.

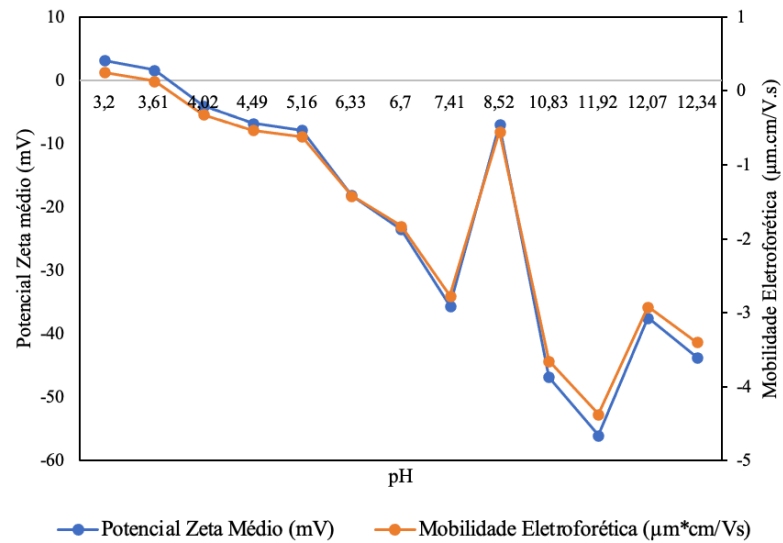
a)



b)



c)



d)

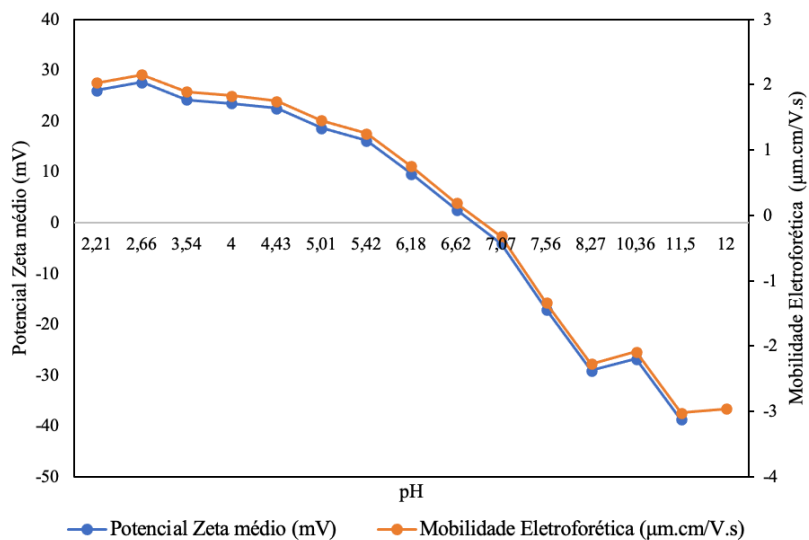


Figura 27 - Gráficos de PCZ e Mobilidade eletroforética dos pigmentos: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e d) P4-SOD.

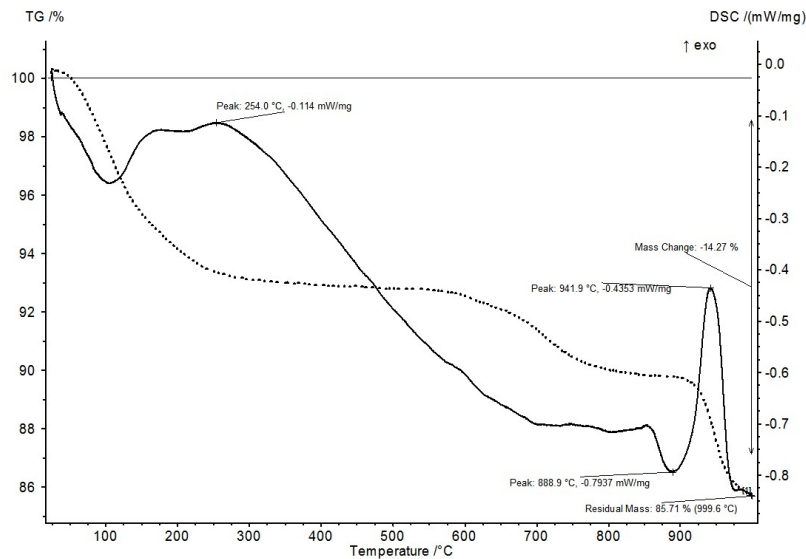
5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica do pigmento é uma propriedade importante que pode ser avaliada pelo experimento DSC-TG. A Figura 28 mostra os resultados DSC-TG dos produtos pigmentados P1-LTA, P2-LTA, P3-LTA e P4-SOD. Durante o processo de aquecimento, houve uma perda de massa entre 20°C e 1000°C de 14,27%, 14,76%, 16,31% e 13,49%, respectivamente.

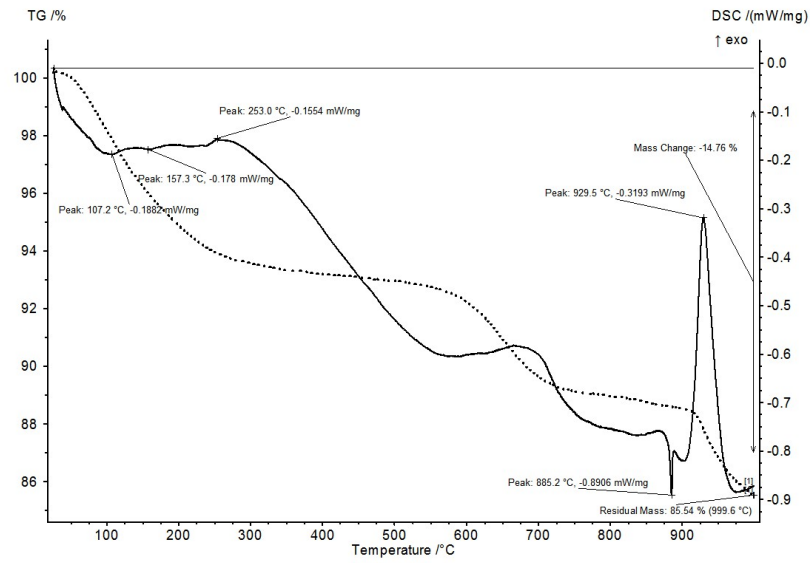
Para as amostras P1-LTA, P2-LTA e P3-LTA, as características termogravimétricas podem ser descritas da seguinte forma: primeiramente, observa-se um pico endotérmico a 100°C relacionado à perda de água superficial da amostra, seguido por outro pico endotérmico em torno de 400°C, relacionado à perda de água estrutural. Em seguida, observa-se um leve aumento de massa devido à reação de oxidação (entre 550°C e 650°C), e, por fim, em 885°C, ocorre um pico endotérmico relacionado à perda de enxofre (Lv *et al.* 2021). O pico exotérmico em aproximadamente 900°C está relacionado à formação de uma nova fase.

Quanto à amostra P4-SOD, seu comportamento foi semelhante ao da sodalita (material de partida). Observam-se picos endotérmicos entre 25°C e 100°C relacionados à perda de água superficial. Em seguida, há um pico endotérmico em torno de 226,2°C, devido à desidroxilação do material, e uma perda de água estrutural entre 300°C e 400°C. Por fim, há um pico endotérmico a 925,1°C, indicando a formação de uma nova fase.

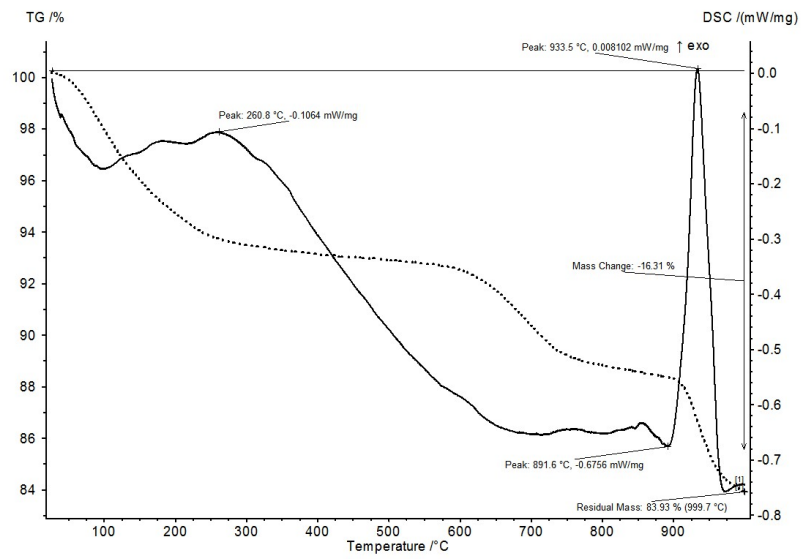
a)



b)



c)



d)

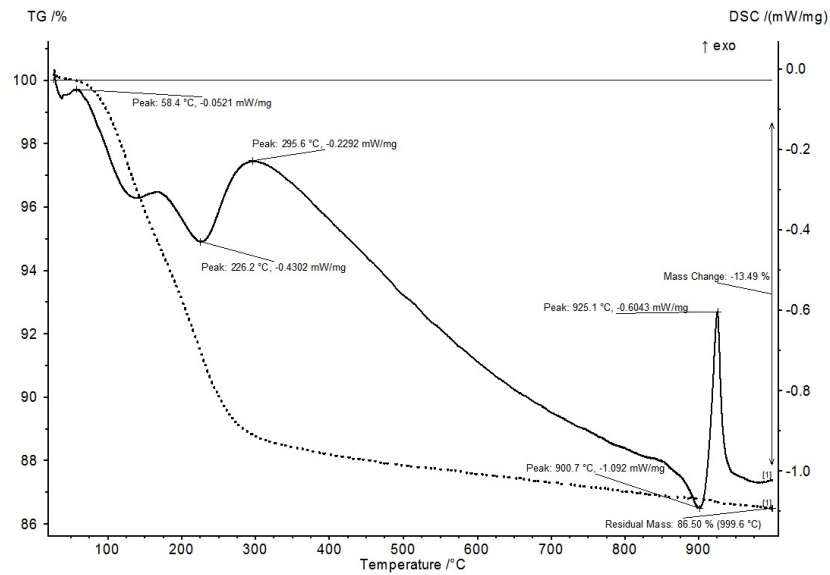
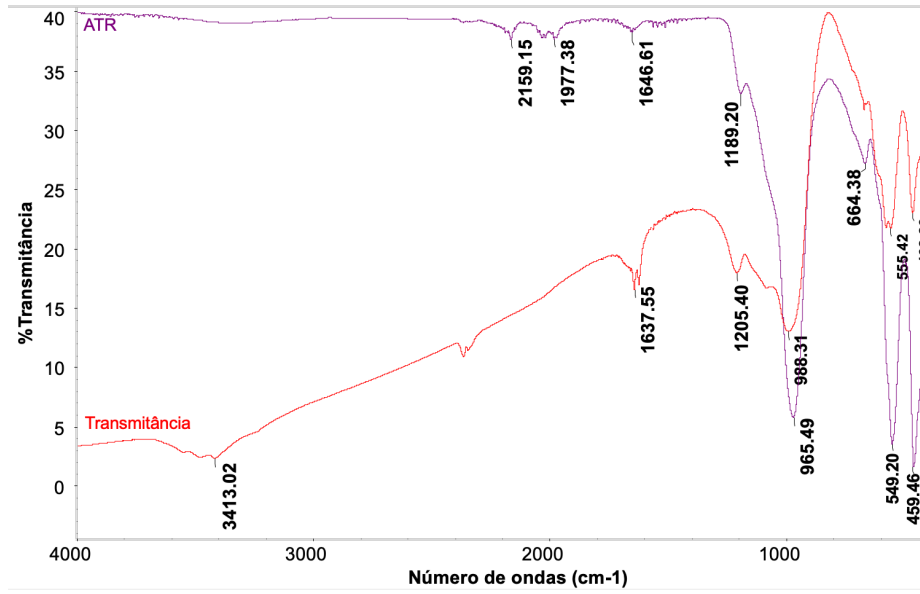


Figura 28 - Curvas de DSC e TG das amostras: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e d) P4-SOD.

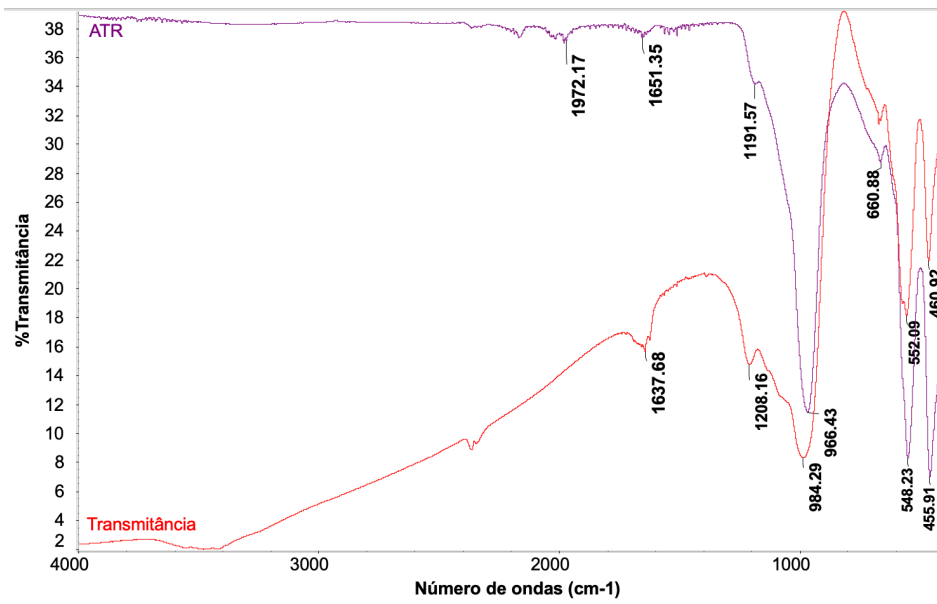
5.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)

Os espectros FTIR na Figura 29 revelam mudanças significativas nos deslocamentos do número de onda após cada tratamento das amostras P1-LTA (a), P2-LTA (b) e P3-LTA (c). O novo pico em 2360 cm^{-1} indica a formação de S_2^- . Picos de ombro em 1208 e 1077 cm^{-1} sugerem a presença de ânions sulfetos minúsculos, também formados durante a calcinação. Por volta de 554 cm^{-1} , uma banda exibe um pico característico do ânion S_3^- (Borhade *et al.* 2016). Quanto aos espectros FTIR da amostra P4-SOD (Figura 29.d), observou-se a ausência da banda em 3504 cm^{-1} , possivelmente relacionada à perda de água durante a calcinação. As outras bandas associadas à sodalita não mostraram alterações no comprimento de onda.

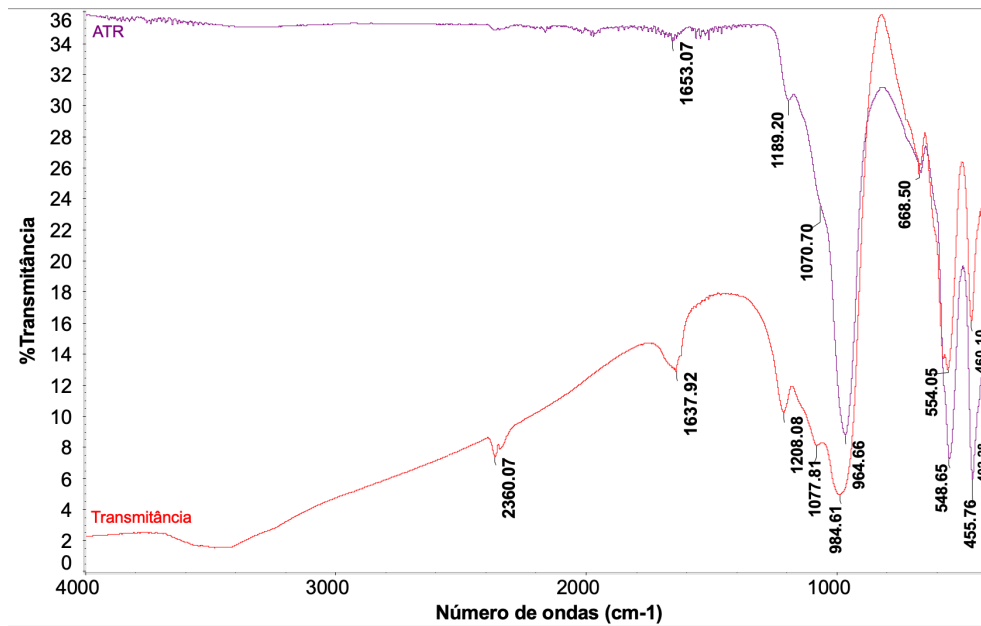
a)



b)



c)



d)

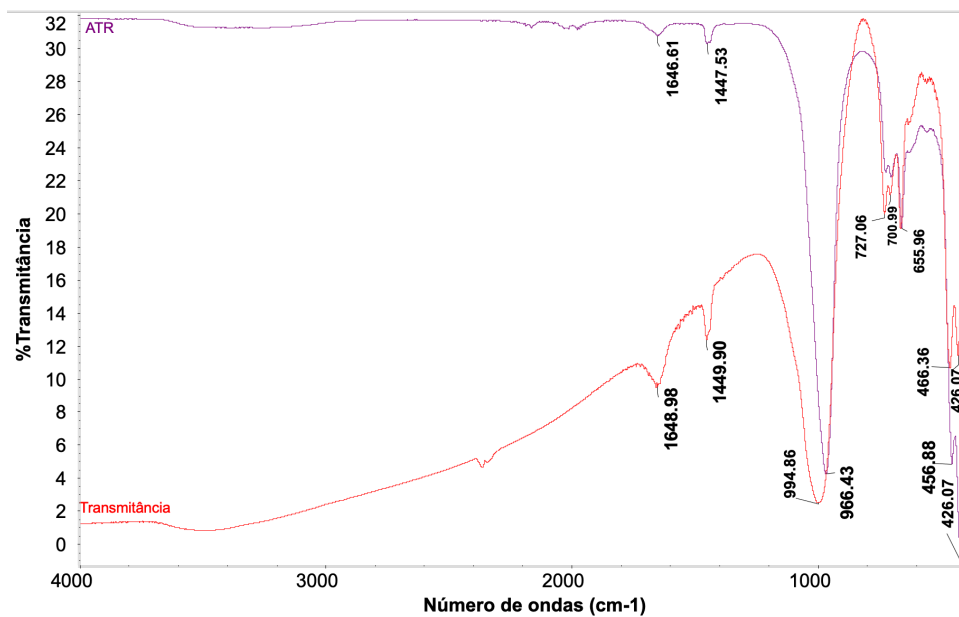


Figura 29 - Espectros vibracionais por ATR e Transmittância: a) P1-LTA; b) P2-LTA; c) P3-LTA e P4-SOD.

5.3.7 Espectroscopia de refletância difusa por UV

A Figura 30 mostra os espectros de refletância difusa visível ultravioleta obtidos para os produtos P1-LTA, P2-LTA, P3-LTA e P4-SOD. No espectro UV-ERD para o P4-SOD, observa-se uma absorção em 230 nm, que está relacionada com a presença de enxofre em pequena quantidade na amostra. No entanto, não foram observadas outras absorções na região

analisada. Para os produtos pigmentados obtidos a partir da zeólita LTA, foram observadas absorções em 290 e 600 nm. Conforme relatos na literatura, os picos em 290 e 600 nm indicam a presença de S_2^- e S_3^- , respectivamente. O ânion S_2^- confere coloração esverdeada, enquanto o S_3^- confere coloração azul ao produto. A presença predominante de um ânion em relação ao outro determinará a cor final do produto, assim como as suas misturas. Durante o processo de oxidação, o átomo de enxofre transforma-se em íons S_2^- , que posteriormente se convertem em íons S_3^- . Um possível mecanismo de conversão de S_2^- em S_3^- : $2S_2^- + 1.5O_2 \rightarrow S_3^- + SO_3^-$ (Borhade *et al.* 2016, Booth 2001).

O produto P1-LTA apresentou uma cor azul menos intensa em relação ao planejamento e teve o menor valor de absorbância. O produto P2-LTA exibiu uma cor intermediária durante o experimento, com um valor de absorbância também intermediário para os picos dos cromóforos. Na região ótima do experimento (P3-LTA), foi observado o maior valor de absorbância. Por fim, o produto P4-SOD, que não teve alterações na coloração durante a calcinação, não apresentou valores de absorbância para os picos dos cromóforos de interesse. Esses resultados confirmam o sucesso do planejamento para a otimização da cor (Borhade *et al.* 2016).

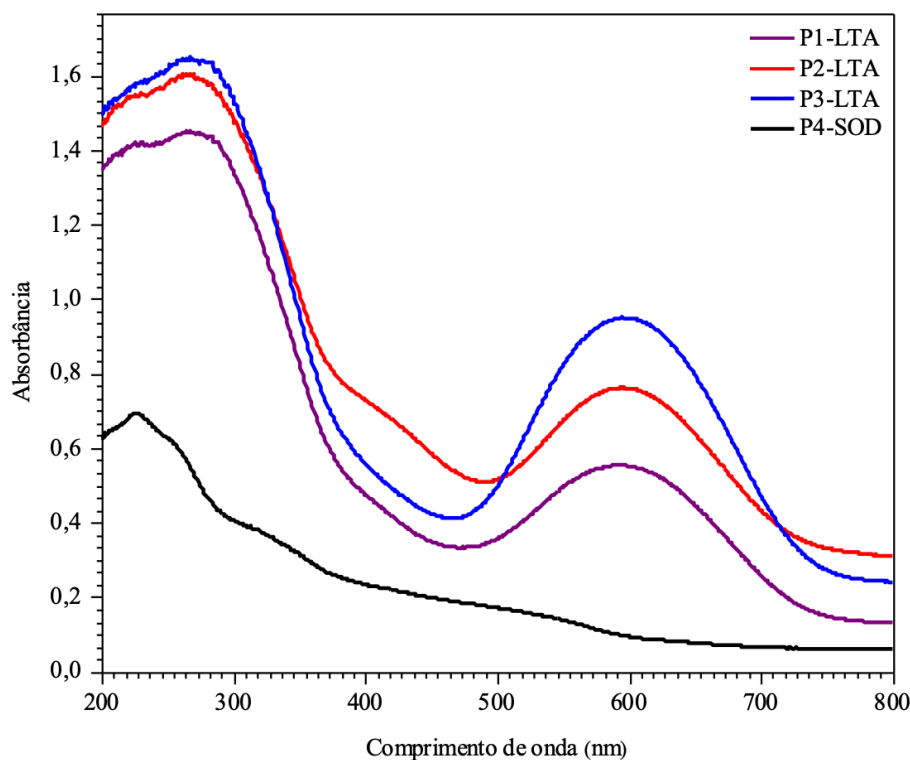


Figura 30 - Espectros ultravioleta das amostras P1-LTA, P2-LTA, P3-LTA e P4-SOD.

6 CONCLUSÕES

Para o desenvolvimento desse trabalho foi aplicada uma metodologia de design experimental sequencial visando determinar os principais fatores que influenciam a obtenção da cor azul ultramar e para determinar os pontos ideais de síntese a partir de zeólitas. O plano de triagem, Planejamento Fatorial Completo, mostrou que os três fatores (temperatura (°C), tempo (h) e razão S/Na₂CO₃) exercem fortes influências na síntese, sendo a variável razão S/Na₂CO₃ e as interações (temperatura-tempo) e (temperatura- razão S/Na₂CO₃) as mais importantes. Para a síntese a partir da zeólita sodalita, não se obteve os resultados de coloração esperados.

O desempenho de segunda ordem na matriz do Planejamento Composto Central a partir da zeólita LTA, em que apenas os fatores significativos foram considerados, foi usado para determinar uma área experimental otimizada e para gerar modelos de regressão com bom ajuste para a variável de resposta estudada. Em uma otimização envolvendo a resposta obtida por modelo de regressão, a análise dos dados da função Solver do Excel indicou temperatura = 550°C, tempo = 8,21h e razão S/Na₂CO₃ = 5:2 como pontos ideais para a obtenção da cor ultramar.

As análises cristaloquímicas dos produtos pigmentados a partir da zeólita LTA mostraram a inserção dos cromóforos S₃⁻ na estrutura da zeólita LTA, corroboradas pelas análises FTIR e DSC-TG que mostraram picos característicos dessas fases. A análise de UV-Vis mostrou a presença dos cromóforos S₂⁻ (responsável pela cor verde) e S₃⁻ (responsável pela cor azul), onde a análise confirmou que o produto otimizado demonstrava maior quantidade do cromóforo S₃⁻, mostrando a eficiência do planejamento. Já para o pigmento a partir da sodalita, a análise de UV-Vis não mostrou a presença de picos característicos dos cromóforos de interesse.

Assim, essa pesquisa tem grande importância no contexto global dos impactos ambientais causados pela geração de resíduos, sendo uma rota alternativa para destinação do resíduo de caulim e para a produção do pigmento sintético tipo ultramar, onde as emissões de óxidos de enxofre são quase zero, tornando sua síntese a partir de zeólita LTA uma solução alternativa para a obtenção do pigmento tipo ultramar.

REFERÊNCIAS

- Andrades R. C. 2018. *Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados*. MS Dissertation, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 113p.
- Booth D. G. 2001. *The synthesis and structure of ultramarine pigments*. PhD Theses. Departamento de Química de Southampton. Setembro, 175p.
- Borhade V. A., Kshirsagar A. T., Dholi G. A. 2016. Novel synthesis of ultramarine blue from waste coal fly ash via thiocyanate aluminosilicate sodalite. *Journal of Sulfur Chemistry*. May. <http://dx.doi.org/10.1080/17415993.2016.1173215>.
- Breitkreitz M. C., Souza A. M., Poppi R. J. 2014. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro ii com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. *Química Nova*, **37**(3): 564-573.
- Carneiro S. B. 2003. *O caulim duro da região do Rio Capim, Pará – Mineralogia, Geoquímica e Petrologia*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica PPGG, da Universidade Federal do Pará, vi, 85p.
- Carneiro B. S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S., Neves R. F. 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, **49**: 237-244.
- Carvalho A. F. M. 2011. *Síntese de zeólita "A" a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 49p.
- Coelho D. S. 2016. *Síntese de sodalita para adsorção utilizando como fonte de calor a variação dos reagentes*. MS Dissertation, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, 106p.
- Costa M. L., Sousa D. J. L., Angélica R. S. 2009. The contribution of laterization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Sciences*, **27**: 219-234.
- Demortier A., Gobeltz N., Lelieur J.P., Duhayon C. 1999. Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. *International Journal of Inorganic Materials*. **1**(2): 129-134.
- Giannetto G. 1990. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Editorial Innovación Tecnológica.
- Hildebrando E. A., Angélica R. S., Neves R. F., Valenzuela-Díaz F. R. 2012. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*, **58**: 453-458.
- Jankowska A. & Kowalak S. 2008. Synthesis of ultramarine analogs from erionite. 2008. *Microporous and Mesoporous Materials*, **110**(2-3): 570-578.

Lv C., Xie D., Liu D., Cheng H. 2021. Ellipsoid ultramarine blue pigment with high near-infrared reflectance. *Materials Today Communications* **27** e102267.

Kowalak S., Jankowska A., Laczowska S. 2005. Influence of cations on color and structure of ultramarine prepared from zeolite A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **158** (Part A):225-222.

Maia A. A. B., Angélica, R. S., Neves, R. F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**:345-450.

Mascarenhas A. J. S., Oliveira E. C., Pastore H. O. 2001. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Cadernos Temáticos De Química Nova na Escola*. Edição especial: 25-34. Maio.

Melo C. C. A., Melo B. L. S., Angélica R. S., Paz S. P. A. 2019. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology. *Applied Clay Science*, **170**: 125-134.

Menezes R. A. 2013. *Síntese de pigmentos zeolíticos a partir de zeólita A derivada de rejeito de caulim da Amazônia*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, xi, 56p.

Menezes R. A., Paz A. P. A., Angélica R. S., Neves R. F., Neumann R., Faulstich F. R. L., Pergher S. B. C. 2017. Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived from kaolin waste from the Amazon. *Clay Minerals*, **52**:83-95. <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.1.06>.

Menezes R. A., Paz A. P. A., Angélica R. S., Neves R. F., Pergher S. B. C. 2014. Color and Shade Parameters of Ultramarine Zeolitic Pigments Synthesized from Kaolin Waste. *Materials Research*, **17**:23-27. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000078>.

Montgomery D.C. 2012. *Design and analysis of experiments*. 8th New York, John Wiley & Sons.

Ndlovu B., Forbes E., Farrokhpay S., Becker M., Bradshaw D. 2014. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, **55**:190-200. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.004>.

Pauling L. 1930. XXII. The Structure of Sodalite and Helvite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **74**(1-6): 213-225.

Paz S. P. A., Angélica R. S., Neves R. F. 2010. Síntese Hidrotermal De Sodalita Básica A Partir De Um Rejeito De Caulim Termicamente Ativado. *Química Nova*, **33**:579-583.

Pereira-Filho E. R. (ed.). 2018. *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*. São Carlos, EduUFSCar, 88 p. (Série Apontamentos).

Serviço Geológico do Brasil-CPRM. 2022. *Mapa de localização das áreas do SGB/CPRM no projeto rio Capim*. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/governo-federal-autoriza-leilao-de-caulim-no-para>. Acesso em 07.05.2022.

Sousa B.B., Rego R. A. J., Brasil B. S. D., Martelli C. M. 2020. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, **66**: 404-412.

Rodrigues A., Angélica R., Paz S. 2021. Diferenciação catiônica de bentonitas por infravermelho: um estudo dos efeitos da hidratação dos cátions trocáveis. *Química Nova*, **44**: 267-272.

Santos L., Angélica R., Paz S. 2023. Investigation of mineral commodity residues based on alkalinity, solubility and other physicochemical aspects aiming the management of amazonian acidic soils. *Journal of Environmental Management*, **335** e117558.

Teixeira K. G. 2015. *Caracterização mineralógica do caulim: Aplicação em perfis dos depósitos do Rio Capim (PA)*. MS Dissertation: Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 32p.

Tombács E. & Szekeres M. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, **27**: 75-94.

Universidade Estadual de São Paulo (Unesp). 2024. *Otimização da síntese das zeólitas NaA e NaX utilizando radiação de micro-ondas para aplicação como agentes hemostáticos coagulantes*. Disponível em: repositorio.unesp.br. Acesso em: 22 de Janeiro de 2022.

Vicentini F. C., Figueiredo-Filho L. C. S., Janefitz B. C., Santiago A., Pereira-Filho E. R., Fatibello-Filho O. 2011. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. *Química Nova*, **34**(5): 825-330.