

## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS QUE RECOBREM AS JAZIDAS DE GIPSITA NA REGIÃO DE ARARIPINA – PE E SUA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PIGMENTOS CERAMICOS

S.A.B.C. Rêgo<sup>1</sup>, B.B. Lira<sup>2</sup>, T.W.G. Santos<sup>3</sup>, A. S. de Moraes<sup>4</sup>

<sup>1,3</sup>PGEM/DEMEC/UFPE, <sup>2</sup>CT/UFPB, PGGGeo/DGeo/UFPE  
Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n - 3º andar - Centro de Tecnologia e  
Geociências - Cidade Universitária - CEP: 50740-530 – Pernambuco – Brasil  
E-mail: [sheila.alves@ufpe.br](mailto:sheila.alves@ufpe.br)

### RESUMO

*Os argilosminerais encontrados na superfície das jazidas de gipsita na região de Araripina – PE são considerados rejeito de mineração e o trabalho em referência busca novas aplicações industriais para esses minerais-minérios. Neste contexto, realizamos a caracterização desses materiais com o objetivo de sua utilização como pigmentos inorgânicos na indústria cerâmica de revestimento. Esses argilosminerais apresentam "in locu" cores distintas que variam entre bege ao avermelhado. Após o tratamento térmico a 1000°C suas cores apresentam tonalidades variadas que podem ser utilizados como pigmentos naturais na indústria cerâmica. As técnicas de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Infravermelho e Colorimetria foram aplicadas na caracterização do mineral-minério em apreço. Utilizando técnicas de processamento mineral obtemos uma separação física das argilas dos minerais associados. As utilizações dos concentrados após o beneficiamento mostraram que o material tem potencial para substituir os pigmentos tradicionais usados na indústria cerâmica, constituindo desta forma uma nova alternativa no mercado de pigmentos naturais. Outro potencial abrangente do material analisado é sua utilização associado à polímeros com o objetivo de desenvolver novos materiais.*

Palavras-chave: argilominerais, esmectitas, pigmentos, caracterização

### INTRODUÇÃO

Desde os tempos da pré-história o homem utiliza substâncias naturais para obtenção de pigmentos o que dá origem a toda a variedade de cores. Grande parte dos pigmentos naturais utilizados é proveniente das rochas (solos), ou seja, tem origem mineral. Todavia, com o crescimento e avanço tecnológico da indústria cerâmica têm sido utilizados cada vez mais pigmentos sintéticos devido à facilidade de obtenção e preparo. Em contrapartida, a

preocupação com meio ambiente e a crescente conscientização ecológica são responsáveis pelo aumento da procura por substâncias que não causem danos à natureza e não produzam rejeitos agressores ao meio ambiente. O campo de aplicação desses pigmentos é amplo, porém o mais conhecido é realmente o da indústria cerâmica que os utiliza na obtenção de cores para suas peças. A implantação de indústrias de revestimentos cerâmicos nos Estados do Nordeste surge como uma oportunidade de negócios muito interessantes, pois esta região possui grandes jazidas dos principais minerais industriais necessários à produção de materiais cerâmicos. Pigmentos são definidos como partículas sólidas, geralmente classificadas como orgânicas ou inorgânicas que apresentam cor característica ou até mesmo fluorescência, sendo insolúvel no substrato onde será utilizado, e que não reaja seja de forma química ou física com o mesmo<sup>1</sup>. Vários fatores devem ser considerados na escolha de um pigmento como: estabilidade térmica, intensidade e uniformidade das cores obtidas, tamanho das partículas do pó e a própria capacidade do pigmento de desenvolver a cor<sup>1</sup>. A região de Araripina localizada no interior do estado de Pernambuco apresenta grandes reservas de argilominerais. Esses argilominerais encontram-se em uma extensão de 7 a 15 metros acima de jazidas de gipsita, possuem uma variedade de cores distintas. Não existe conhecimento se esses argilominerais são adequados à produção de pigmentos naturais de origem mineral. Atualmente, a região de Araripina se desenvolve basicamente através das atividades desenvolvidas pelas indústrias de extração mineral da gipsita e as camadas sobrepostas acima das jazidas são consideradas rejeitos de exploração da gipsita e não tem um destino aproveitável. Atualmente, segundo dados do SINDUGESSO o pólo gesseiro conta com 29 minas de gipsita das 36 em operação no país, 138 indústrias de calcinação e cerca 380 indústrias de pré-moldados<sup>2</sup>.

## MATERIAIS E METODOS

### Coleta das amostras

As amostras dos argilominerais utilizados neste trabalho são oriundas da Região de Araripina no interior de Pernambuco, mas especificamente da mina Rancharia pertencente à Empresa de mineração SUPERGESSO. Estes

argilominerais se apresentam em camadas na parte superior da gipsita e são bem características as estratificações das camadas, ressaltadas pela sua coloração.

### Homogeneização

Por ser um material seco a argila foi britada em moinho de mandíbulas para que fossem desintegrados os torrões formados durante a extração na jazida. Após a homogeneização foram separados 50 Kg para quarteação.

A figura 2 ilustra o estado in natura de cada uma das amostras após os processos de homogeneização e quarteamento.



Figura 2 - Amostras in natura pulverizadas e homogeneizadas

As amostras foram queimadas a diferentes temperaturas (200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C). A queima foi feita utilizando-se um forno mufla com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> gentilmente cedido pelo Laboratório de comunidades Marinhas (LACMAR) do Centro de Ciências Biológicas (CCB) da UFPE. As amostras foram mantidas nas temperaturas estabelecidas por um tempo de 30 minutos (patamar de queima), o processo de resfriamento do material foi feito naturalmente com o simples desligamento do forno depois de finalizado o tempo do patamar de queima.

## Técnicas De Caracterização

### Difratometria de Raios – X (DRX)

As difrações foram realizadas no laboratório de Difração de raios – X do departamento e Física da UFPE, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 com radiação de Cu,  $K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ , numa varredura  $5 < 2\theta < 30$ . Para isto, todas as amostras foram moídas em um almofariz de ágata para evitar possível, contaminação de outros materiais, e peneirou através de malha 200 mesh. Nessas análises buscou-se verificar a presença de minerais acessórios e argilominerais nas amostras. Os resultados são obtidos através de difratogramas.

### Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para a análise química foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios – X, Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. Esta análise foi realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios-X (NEG-LABISE) do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco. Os resultados estão expressos em peso%.

### Espectroscopia da Região do Infravermelho (IV)

Essa análise foi realizada no laboratório da Central Analítica da UFPE e o espectrofotômetro de infravermelho (IV com transformada de Fourier) utilizado foi do modelo IFS-66 da Bruker com resolução  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### Análise Colorimétrica

A variação das cores observada nas diferentes faixas de temperaturas foi analisada em um colorímetro Greatj Macbeth Color-Eye 2180, no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

## RESULTADOS e DISCUSSÕES

### Difratometria de Raios – X (DRX)

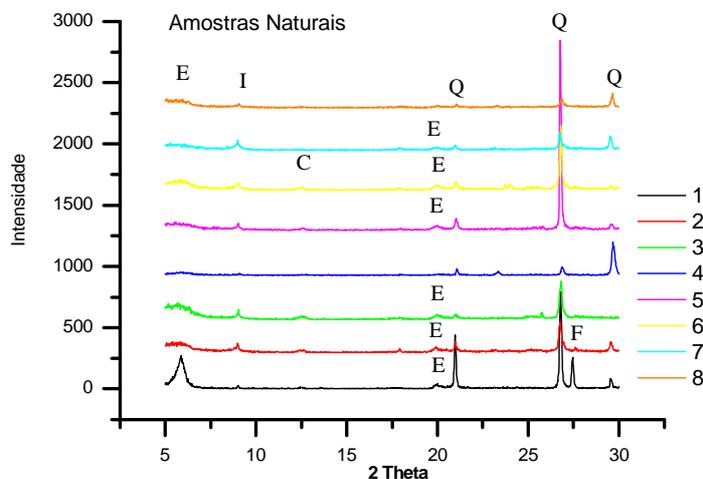


Figura 3 – Difratograma para as amostras in natura, argilominerais presentes: C (caulinita), E (esmectita); F (feldspato); I (ilita); Q (quartzo).

Os difratogramas dos argilominerais naturais, mostrados na Figura 3, indicam que as amostras são formadas por esmectitas contendo impurezas como quartzo e feldspato, e que todas diferem entre si quanto à quantidade de argilominerais e minerais acessórios que pode ser verificada considerando-se as alturas (intensidades) e a localização dos picos para cada um dos componentes nas amostras. Pode-se observar ainda que de acordo com difratograma obtido, as amostras 4 e 5 são as que apresentam respectivamente o menor e o maior teor de quartzo. Também é possível verificar que as amostras 1, 2, 3, 5, 6, 7 e 8 possuem maiores teores de esmectita o que dificulta a sinterização em baixas temperaturas conforme o descrito nos trabalhos de Alcântara<sup>3</sup>.

### Fluorescência de Raios-X (FRX)

Através da análise dos resultados da fluorescência de raios – X apresentados na Tabela 1 pode-se extrair as seguintes informações: O conteúdo de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) verificado nas amostras apresenta teores que variam de 23,94% a 57,25% estes teores estão de acordo com a literatura<sup>4</sup> que diz que esses valores podem chegar até 75,8%.

Tabela 1: resultados da Fluorescência de raios - X

ÓXIDOS	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,07	9,55	<b>11,23</b>	10,61	8,97	10,73	7,06	<b>6,37</b>
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BaO	0,18	0,13	0,09	0,12	0,16	0,12	nd	0,03
CaO	11,10	12,37	<b>3,44</b>	18,70	9,82	5,71	<b>6,98</b>	<b>21,88</b>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,03	0,13	0,06	0,06	0,04	0,05
CuO	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4,21</b>	18,98	17,05	9,99	<b>21,63</b>	19,84	20,19	13,63
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	4,38	5,50	<b>6,77</b>	5,58	5,96	6,55	4,63	<b>4,21</b>
MgO	0,98	0,92	1,01	1,02	0,94	<b>1,06</b>	0,82	<b>0,72</b>
MnO	0,11	0,37	0,13	0,37	0,32	0,40	0,22	0,40
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,01	0,01
NiO	0,02	0,02	0,04	0,09	0,02	0,04	0,04	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39	0,75	0,38	1,04	0,77	0,80	0,83	0,90
PbO	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd
Rb <sub>2</sub> O	0,09	0,07	0,09	0,05	0,07	0,07	0,09	0,09
SiO <sub>2</sub>	<b>57,25</b>	31,97	41,61	43,79	33,19	37,53	26,34	<b>23,94</b>
SrO	0,08	0,05	0,05	0,08	0,06	0,08	0,09	0,09
TiO <sub>2</sub>	<b>1,04</b>	2,19	1,68	1,50	1,62	<b>2,62</b>	1,57	1,45
ZnO	nd	0,04	0,05	0,12	0,05	0,06	0,05	0,06
ZrO <sub>2</sub>	0,08	0,10	0,10	0,17	0,11	0,15	0,07	0,08
P.F	<b>8,25</b>	<b>16,97</b>	<b>16,6</b>	<b>11,6</b>	<b>16,19</b>	<b>14,13</b>	<b>21,13</b>	<b>23,02</b>
TOTAL	<b>100,00</b>	<b>100,05</b>	<b>99,95</b>	<b>99,93</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	<b>99,95</b>	<b>100,02</b>

O teor de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) apresentado deve-se possivelmente à presença de silicatos e à sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, micas e os feldspatos presentes. A sílica livre é proveniente do quartzo (variedade cristalina) mineral acessório presente na amostra. O teor de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) verificado nas amostras está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita que pode apresentar valores teóricos de até 39,8% segundo a literatura<sup>4</sup>. A análise apresentada mostra teores que variam de 6,37% a 11,23%. Os teores de óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) existentes em todas as amostras devem-se provavelmente a existência de calcita (carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub>), dolomita (carbonato duplo de cálcio e de magnésio, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e gipsita (sulfato de cálcio, CaSO<sub>4</sub>) nas amostras. Esses óxidos são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas. Os óxidos de potássio (K<sub>2</sub>O) e de sódio (Na<sub>2</sub>O) são óxidos alcalinos fundentes encontrados nas argilas devido à presença de feldspatos, micas e ilitas<sup>5</sup>. As amostras in natura apresentaram 4,21% e 6,77% como teores mínimos e máximos para óxido de potássio (K<sub>2</sub>O); 4,85% e 7,21% para amostras na faixa de sinterização e teores variando de 4,18% a 8,36% para

amostras após a queima a 1000°C. Esses valores são baixos e contribuem para a formação de fase líquida, que se constitui o principal agente de sinterização de massas argilosas. O teor de óxido de ferro nas formas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{T}$  ou FeO (hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, geotita e pirita) são os minerais de ferro mais frequentes nas argilas e seus efeitos podem ser vistos principalmente na alteração da cor das argilas queimadas e na redução da refratariedade. As amostras in natura analisadas apresentaram teores de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{T}$ ) entre 4,01% e 21,63%. Nas argilas que apresentam altos teores desse óxido em sua composição, verifica-se a cor vermelha após a queima, enquanto que argilas livres de óxidos de ferro, quando calcinadas, dão produtos de cor branca e para baixos teores como 1% de óxido de ferro verifica-se a cor amarela após a queima. Altos teores de ferro combinados a baixos teores de sílica dão produtos de cor negra, devido à formação principalmente de magnetita. A perda ao fogo verificada nas amostras é principalmente, devido às águas dos tipos intercalada, de coordenação e zeolítica, à água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Todavia, os componentes voláteis como matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes também são incluídos nessa determinação<sup>4</sup>.

#### Espectroscopia da Região do Infravermelho (IV)

As principais frequências responsáveis pelo espectro de absorção dos argilominerais são: as ligações do hidrogênio dos grupos estruturais OH, as vibrações Si-O e Al-O nas subcamadas tetraédricas e octaédricas e outros óxidos minerais associados. De modo geral, os argilominerais apresentam frequências de vibração típicas que podem ser observadas e utilizadas para caracterizá-los. Essas frequências estão listadas na tabela 2.

Tabela 2: vibrações importantes para caracterização dos argilominerais

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação Característica
3696.7	Al--O-H estiramento
3622.5	Al--O-H (inter-octaedral)
3450.4	H-O-H estiramento
1633.4	H-O-H estiramento

1033.3	Si-O-Si, Si-O estiramento
914.5	Al--O-H estiramento
790.9	Si-O estiramento, Si-O-Al (Al-Mg)---O-H Si-O-(Mg, Al) estiramento
693.4	Si-O estiramento, Si-O-Al estiramento
538.8	Si-O estiramento, Si-O-Al estiramento
468.9	Si-O estiramento, Si-O-Fe estiramento

Para as amostras utilizadas nesta pesquisa as absorções no infravermelho em faixas inferiores a  $800\text{ cm}^{-1}$  não mostram variações significativas com o aumento da temperatura, por isso, a figura 4 mostra o comportamento semelhante e repetitivo para todas as amostras no processo anterior e posterior a calcinação.

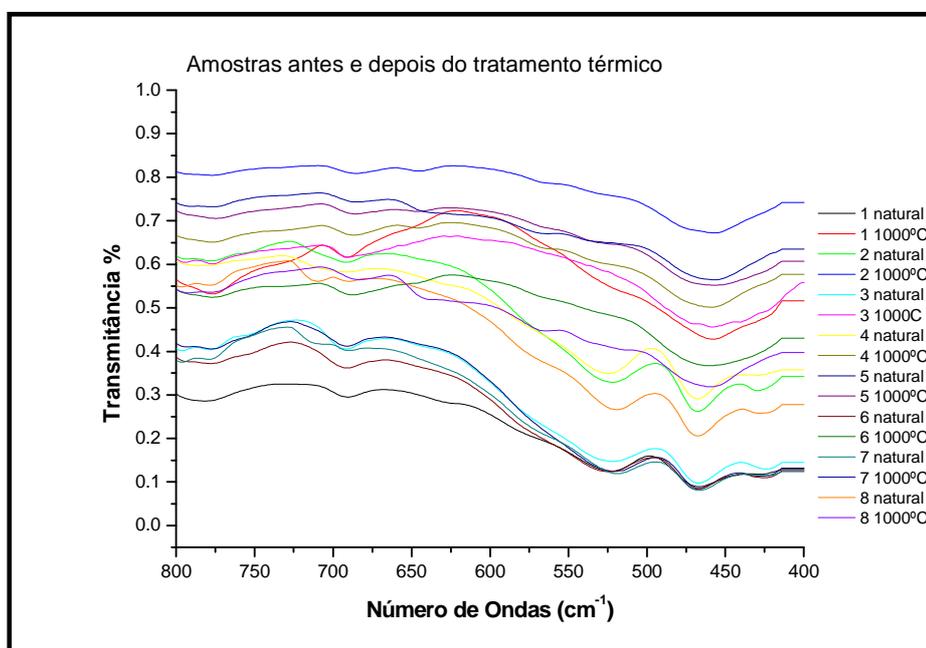


Figura 4: Espectro de absorção no infravermelho para todas as amostras antes e depois do tratamento térmico.

### Análise Colorimétrica

De acordo com os resultados de cor obtidos e expostos na tabela 3 verifica-se que as amostras de números 1, 2, 3 e 4 apresentam um tom róseo mesmo após a queima podendo ser assim chamadas de argilominerais de “queima branca” ou “queima clara”, porque não atingem tons vermelhos como é o observado na queima das demais amostras.

Tabela 3: Resultado da análise colorimétrica para amostras antes e depois do tratamento térmico.

<b>1</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>2</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>3</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>4</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>5</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>6</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>7</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>8</b>						
	<b>in natura</b>	<b>200°C</b>	<b>400°C</b>	<b>600°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>

### Análise Dos Componentes Principais (PCA)

A PCA é uma importante ferramenta quando se tem muitas variáveis em um experimento. Ela estabelece relações entre os componentes mais importantes da amostra e os fatores que realmente influenciam na análise; e ainda proporciona uma melhor visualização dos resultados. Assim, o gráfico das amostras obtido por PCA (figura 5), onde se verifica que as componentes PC1 e PC2 representam 53% da variância total, estão evidenciados três grupos distintos. O primeiro grupo, localizado no lado esquerdo do eixo de PC1, estão às amostras da primeira camada de argila. No grupo localizado no lado direito

do eixo de PC1, estão as amostras referentes às camadas 7 e 8. O terceiro grupo formado localiza-se em torno do eixo da origem de PC1 e é representado pelas amostras das camadas 2, 3, 4, 5 e 6.

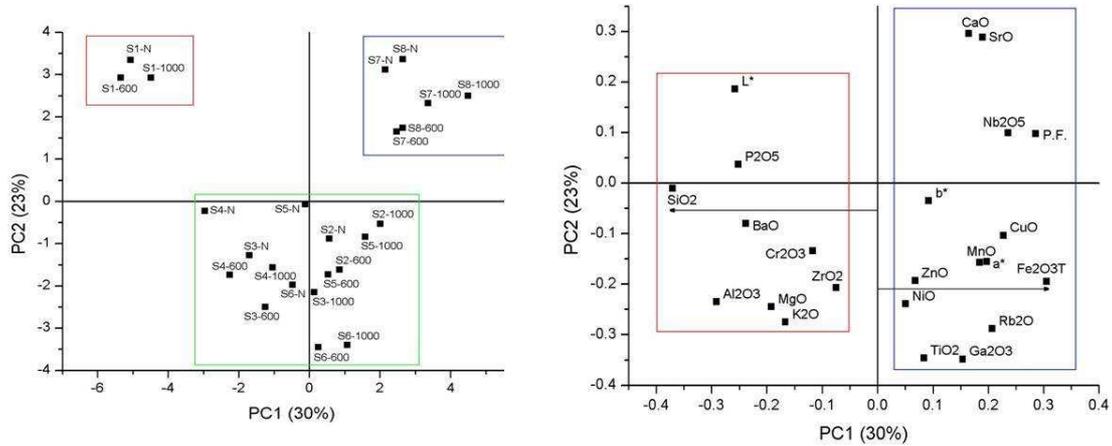


Figura 5: Resultados da PCA

Pode-se concluir que no eixo da primeira componente principal (PC1), que contém 30% da variância, estão agrupadas as amostras em função do conteúdo de  $\text{SiO}_2$ ,  $L^*$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 6), representando as amostras mais claras e mais enriquecidas em silício, sendo melhor indicada para a queima branca. Na porção positiva do eixo, encontra-se melhor representado pelo parâmetro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Perda ao Fogo,  $a^*$  entre outros, significando que neste grupo estão às amostras mais vermelhas e com maior teor de ferro, estando estas mais indicadas para a queima vermelha. O grupo formado sobre o eixo de PC1 contém as amostras com um grau intermediário de silício e ferro, estando elas com poucas possibilidades de realizarem queima branca ou vermelha.

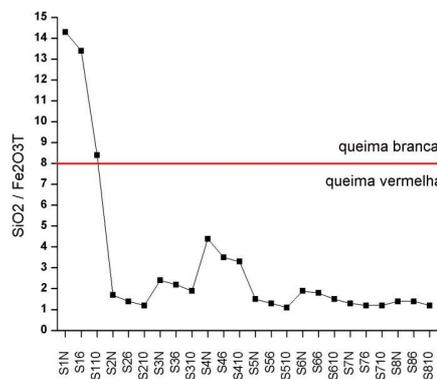


Figura 6: Razão entre a cor observada e os teores de  $\text{SiO}_2 \times \text{Fe}_2\text{O}_{3T}$

## CONCLUSOES

As amostras oriundas do pólo gesseiro de Araripina apresentaram, após caracterização, resultados típicos de argilominerais do grupo das Esmectíticas. As camadas de números 1, 2, 3 e 4 apresentam características de argilas de queima clara; as camadas de números 5, 6, 7 e 8 apresentam características de argilas de queima vermelha esses argilominerais se misturados no chamado “bota-fora” podem ser utilizados com êxito na fabricação de tijolos, telhas e etc. Separados em camadas podem ser utilizados para produção de pigmentos inorgânicos para indústria cerâmica, desde que submetidos a um processo de “purificação” para retirada da sílica e outros minerais acessórios que interferem no desenvolvimento da cor.

## REFERÊNCIAS

1. RAMALHO, M. A. F.; GAMA L.; CAVA S.; LONGO E.; KIRNINAMI R. H. G.; COSTA A. C. F. M.; Síntese de Pigmentos Inorgânicos Nanométricos de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado com Ferro, In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 2004. Anais... Curitiba – PR, 2004. CD-ROM
2. [HTTP://www.sindusgesso.org.br/](http://www.sindusgesso.org.br/) acesso em 23 de março de 2010.
3. ALCÂNTARA, A. F. P.; TEIXEIRA, V. S.; MARQUES, A. L. M; FALCÃO, L. S. SANTOS JUNIOR; MATOS, J. M. E; LONGO, E.; SANTOS, M. R. M. C.; Caracterização de Argilas do Município de Oeiras (PI) e São Raimundo Nonato (PI), In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador- Bahia, **Anais...** Salvador- Bahia, 2007. p. 1-8. CD-ROM
4. Souza Santos, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 3 - 2º Edição, Revisada e Ampliada. São Paulo, Edgar Blucher, 1992, 234 p.
5. SCHWARTZ, Manfred Oswald Erwin; Travassos Rios Tomé, J. A.; Pontes, L. R. A.; Shinohara, A. H.; Lira, B. Barbosa.; J. Inojosa de Oliveira (em memoriam).; **Caracterização de argila residual na**

***extração de gipsita na região de Araripina – PE e sua utilização em cerâmica Vermelha.*** Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 2004.

**CHEMICAL AND MINERALOGICAL THE ARGILOSMINERAIS THAT  
COVERS GYPSUM DEPOSITS IN THE REGION OF RECIFE - PE AND  
THEIR USE IN INDUSTRY CERAMIC PIGMENTS**

**ABSTRACT**

The argilosminerais found on the surface of gypsum deposits in the region of RECIFE - PE are considered mining tailings and job search reference in new industrial applications for these minerals, ores. In this context, we performed the characterization of these materials with the purpose of its use as inorganic pigments in the ceramic coating. These argilosminerais present "in locus" different colors ranging from beige to reddish. After heat treatment at 1000 °C their colors have varied tones that can be used as natural pigments in the ceramic industry. The techniques of fluorescence X-ray diffraction X-ray, infrared and colorimetry were applied in the characterization of mineral-ore in question. Using mineral processing techniques we obtain a physical separation of clay minerals associated. The use of concentrated after processing showed that the material has the potential to replace traditional pigments used in ceramic industry, and thus represent a new alternative on the market of natural pigments. Another potential comprehensive analysis of the material is its use associated with polymers in order to develop new materials.

Key-words: clay minerals, smectite, pigments, characterization