

## **APROVEITAMENTO DOS MATERIAIS QUE RECOBREM AS JAZIDAS DE GIPSITA EXPLOTADAS NO PÓLO GESSEIRO DE PERNAMBUCO**

S.A.B.C. Rêgo<sup>1</sup>, B.B. Lira<sup>2</sup>, A. S. de Moraes<sup>3</sup>, I. F. dos Anjos<sup>4</sup>

<sup>1</sup>PGEM/DEMEC/UFPE, <sup>2,4</sup>CT/UFPB, <sup>3</sup>PGGeo/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.abc.rego@hotmail.com

### **RESUMO**

*A região de Araripina – PE é conhecida como pólo gessoiro de Pernambuco. Os argilominerais que cobrem as jazidas são considerados rejeitos de mineração e formam grandes aglomerados no chamado “bota-fora”. Os argilominerais são em sua maioria esmectícos. O desenvolvimento de pesquisas que agreguem valor e utilizem esse resíduo é uma iniciativa importante e necessária. Este trabalho tem o objetivo de ressaltar a possibilidade de aplicação industrial destes argilosminerais em referência.*

Palavras-chave: gipsita, argilominerais, esmectitas, cerâmica

### **INTRODUÇÃO**

O volume de investimentos e pesquisas sobre pigmentos cerâmicos tem crescido de modo notável nos últimos anos, uma vez que, os pigmentos cerâmicos se constituem como matéria-prima de elevado valor agregado. Em contrapartida, a preocupação com o 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. A implantação de indústrias de revestimentos cerâmicos nos Estados do Nordeste geram oportunidades de negócios muito interessantes, pois esta região possui grandes jazidas dos principais minerais

industriais necessários à produção de materiais cerâmicos. No entanto as indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino adequado. A região de Araripina localizada no interior do estado de Pernambuco é um exemplo. Atualmente, se desenvolve basicamente através das atividades extrativistas das indústrias de mineração da gipsita e as camadas sobrepostas acima das jazidas, aproximadamente uma extensão de 7 a 15 metros são consideradas rejeitos de exploração da gipsita e não tem um destino aproveitável. A possibilidade da aplicação industrial destes argilosminerais é considerável, entretanto, as indústrias de mineração que exploram e beneficiam a gipsita na Região não estão levando em conta este potencial mineral. Esses argilominerais possuem uma variedade de cores distintas. Não existe conhecimento do uso desses resíduos na produção de pigmentos naturais de origem mineral. Por isso, estudos que tratem da utilização deste “bota-fora” como matéria-prima importante para indústria cerâmica de maior valor agregado visando a sua transformação em bens úteis para a sociedade e a proteção do meio ambiente, é uma iniciativa importante e necessária. Recentemente, 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 [1]. Dar um destino correto a este montante de resíduo constitui um grande desafio.

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 [2]. 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. 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 [2].

Uma massa cerâmica não pode ser constituída apenas por argila, por isso, ela é formulada contendo materiais não plásticos, o que acarreta uma “mistura” de granulometrias, sendo a fração mais “fina” associada à argila e as demais relacionadas aos materiais friáveis. O diagrama de Winkler auxilia no estudo da composição granulométrica ótima, indicando a dosagem de partículas finas, médias e grossas, que possibilitariam obter as melhores propriedades no produto final. Assim, com base nas distribuições granulométricas há um indicativo que as amostras analisadas podem apresentar plasticidade adequada para o processamento de peças de cerâmica estrutural [3].

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Coleta das amostras

Uma lavra seletiva das diversas camadas poderia agregar valor ao depósito mineral, uma vez que, poderíamos utilizar este “bota-fora” como matéria-prima para pigmentos e peças cerâmicos entre outras aplicações. 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. 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>. 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.

### Difratometria de Raios – X (DRX)

As difrações foram realizadas 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. Os resultados estão expressos em peso%.

### Análise Colorimétrica

A variação das cores observada nas diferentes faixas de temperaturas foi analisada em um colorímetro Greatj Macbeth Color-Eye 2180.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Difratometria de Raios – X (DRX)

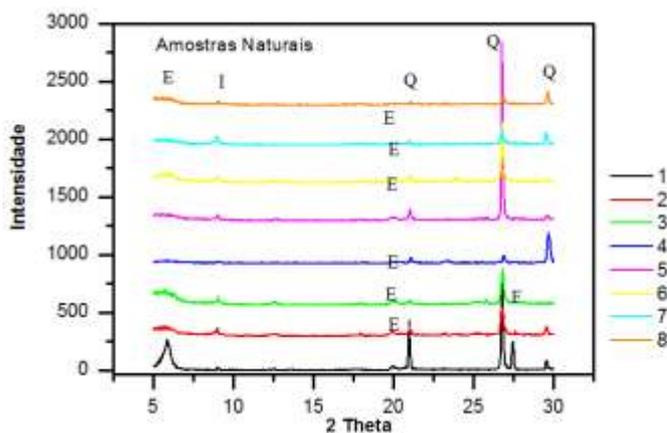


Figura 1 – Difratograma para as amostras in natura, argilominerais presentes:, E (esmectita); F (feldspato); I (ilita); Q (quartzo).

Os difratogramas dos argilominerais naturais, mostrados na Figura 1, 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 [4].

### Fluorescência de Raios-X (FRX)

Através da análise dos resultados da fluorescência de raios – X 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%. O teor de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{CaO}$ ) e de magnésio ( $\text{MgO}$ ) existentes em todas as amostras devem-se provavelmente a existência de calcita (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ), dolomita (carbonato duplo de cálcio e de magnésio,  $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ ) e gipsita (sulfato de cálcio,  $\text{CaSO}_4$ ) nas amostras. Esses óxidos são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas. Os óxidos de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 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 ( $\text{K}_2\text{O}$ ); 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeO}$  (hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, geotita e pirita) são os minerais de ferro mais freqüentes 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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 [5].

O Limite de Liquidez (LL) e o Limite de Plasticidade (LP) foram determinados para a amostra das argilas que recobrem a jazida amostrada de acordo com as normas NBR 6459-84 [6] e NBR 7180-84 [7], respectivamente. Os ensaios dos limites de consistência (Atterberg) das massas fazem-se necessário para o conhecimento de suas propriedades plásticas, e estas dependem do teor de umidade, além da forma dos grãos e da sua composição química e mineralógica. Os LL, LP e os IP da amostra cerâmica em referencia foram 48, 27 e 21 %, respectivamente. Estes índices se enquadram nos requeridos para os processos de extrusão para confecção de peças cerâmicas conforme ilustra a figura 2 [3].



Figura 2 – Conformação dos tijolos na Cerâmica utilizando o “bota fora” dos processos de preparação para lavra da gipsita da empresa de mineração Supergesso

A Figura 3 apresenta a curva granulométrica obtida para a mistura do material ajustado para produção de peças cerâmicas. O teor de silte é de 22 %. O teor de areia é de 11 %. De acordo com o diagrama de Winkler, publicado por Pracidelli [8], a mistura de argilas em questão apresenta uma distribuição detamanho de partículas próxima daquela ideal para fabricação de produtos de qualidade. Obtém-se a seguinte distribuição para a mistura de argilas  $2 \mu\text{m} = 16 \%$ ;  $2 - 20 \mu\text{m} = 63 \%$  e  $> 21 \mu\text{m} = 20 \%$ .

Os limites de plasticidade indicados para produção de peças cerâmicas estrutural varia de 15 a 30% de argilas, entretanto, as argilas que recobrem as jazidas de gipsita do Polo Gesseiro apresentam valores superiores a 30% indicando um elevado “grau” de plasticidade, o que indica a necessidade de adição a adição de material não-plástico para o seu processamento [5].

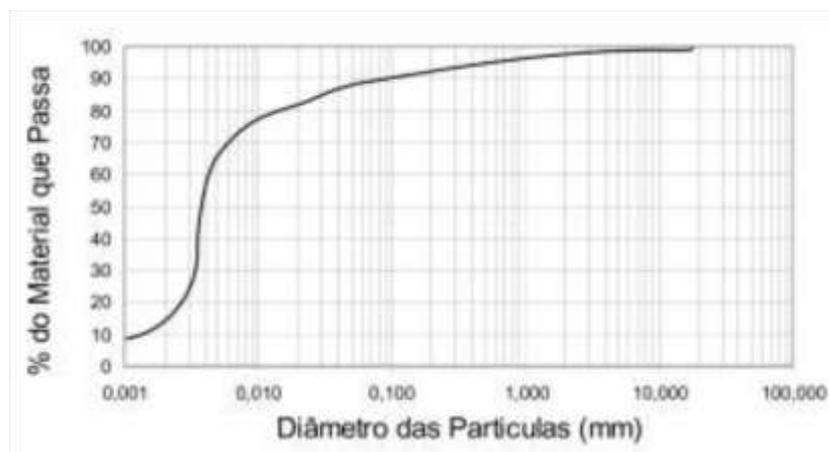


Figura 3 – Curva da distribuição granulométrica da mistura de argilas.

### Análise Colorimétrica

De acordo com os resultados de cor obtidos e expostos na tabela 1 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 1: Resultado da análise colorimétrica para amostras antes e depois do tratamento térmico.

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

### Análise Dos Componentes Principais (PCA)

Utilizando a ferramenta estatística Análise de Componentes Principais (ACP), se constatou que existem associações de elementos químicos entre as amostras de argila analisadas, e que estas associações configuram agrupamentos de características comuns considerando o sistema com 8 amostras. Assim, através dessa técnica multivariada foi possível identificar a separação de tipos diferentes de argila, onde os elementos químicos delineiam o comportamento intrínseco em função também da temperatura a que foram submetidas. Uma das principais razões para a utilização da ACP é o fato que

ela oferece, em geral, representações gráficas de baixa dimensão, com razoável precisão para problemas multivariados. A utilização da Análise de Componentes Principais reduziu o grande número de dados obtidos (20 elementos químicos e 3 parâmetros de cor, em 37 amostras distribuídas em diferentes tipos de argilas e temperaturas) em um espaço bi-dimensional. Assim, a ACP foi elaborada a partir de uma matriz inicial formada com os dados supracitados composta por 23 variáveis (análises) e  $n = 37$  escores (amostras de argila). Neste método é realizada uma rotação do sistema de eixos originais que tenta simultaneamente encontrar no espaço de dimensão 23 uma direção ao longo da qual os pontos se encontrem espalhados de forma máxima e no qual se espera encontrar algum tipo de padrão abrigando ao máximo a informação de partida.

No gráfico dos pesos (amostras de argilas), a primeira componente principal (PC1) possui 31% da informação, e mostra a disposição das amostras de argila localizadas em três grupos distintos. O primeiro grupo é formado pela amostra 4 contendo todas as suas variações de temperatura, e encontra-se na porção mais negativa do eixo PC1. O segundo grupo que está situado em torno do eixo de PC1 e é formado pela amostra 1, e também contém todas as suas variações de temperatura. O terceiro e último grupo é formado pelas demais amostras de argila (2, 3, 5, 6, 7 e 8), ocupando na sua maioria a porção mais positiva do eixo PC1, com um destaque para dois pontos, a amostra 6 na temperatura de 800°C e a amostra 8 na temperatura 600°C, que estão projetadas mais ao topo do gráfico neste referido grupo (Figura 4).

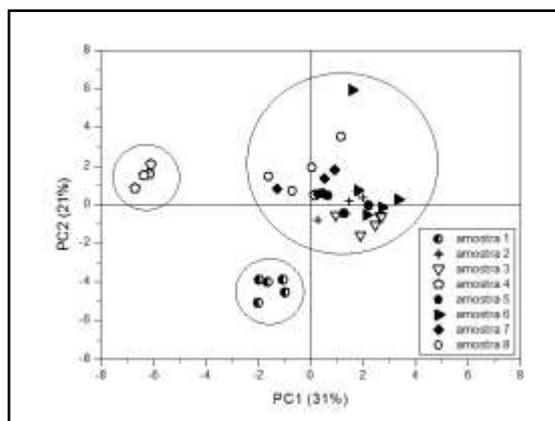


Figura 4 – Gráfico dos pesos (amostras) obtido por ACP.

No gráfico dos escores (análises químicas e colorimetria) mostra que na porção negativa de PC1, existe um grupo formado pelos parâmetros CaO, MnO

e  $L^*$ , em contrapartida, na porção mais positiva do mesmo eixo, encontra-se um grupo formado pelos elementos  $\text{CuO}$ ,  $b^*$ ,  $a^*$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Alguns outros parâmetros configuram esse trabalho, mas encontram-se fora dos grupos supracitados ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PF}$ ,  $\text{Cl}$  e  $\text{SO}_3$ ) por estarem presentes nas argilas mas serem menos representativos na distinção de suas características uma vez que encontram-se muito próximos ao eixo  $\text{PC1}$  (Figura 5). A presença desses grupos observados configura uma semelhança que pode ser interpretada como uma assinatura química e colorimétrica típica de cada argila. Assim, o grupo localizado na porção mais negativa do eixo de  $\text{PC1}$  contém a amostra 4 em todas as suas temperaturas e os parâmetros  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  e  $L^*$ , sugerindo que seria uma argila de queima branca, por estar em um grupo oposto ao grupo que contém ferro, e por conter o parâmetro  $L^*$  (luminosidade) e ainda contém características químicas de ser mais calcífera com presença de manganês. O grupo localizado a direita do eixo de  $\text{PC1}$  (porção positiva) contém as amostras 2, 3, 5, 6, 7 e 8, e o indício maior de sua característica é a presença de óxido de ferro, que sugere que sejam todas de queima vermelha, podendo ter alguma variação em seus tons de cores, uma vez que os parâmetros colorimétricos  $a^*$  e  $b^*$  encontram-se bem próximos ao cobre, cromo, níquel, além do próprio ferro. O terceiro grupo identificado que contém a amostra 1, encontra-se próximo ao eixo  $\text{PC1}$  e está relacionado com os parâmetros  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $L^*$ , que pode estar relacionado a amostra do topo da camada, e ter mais influência de matéria orgânica recente e maior fração de areia quartzosa, por isso encontra-se descaracterizada de um material de queima vermelha, e provavelmente tem mais características de queima branca.

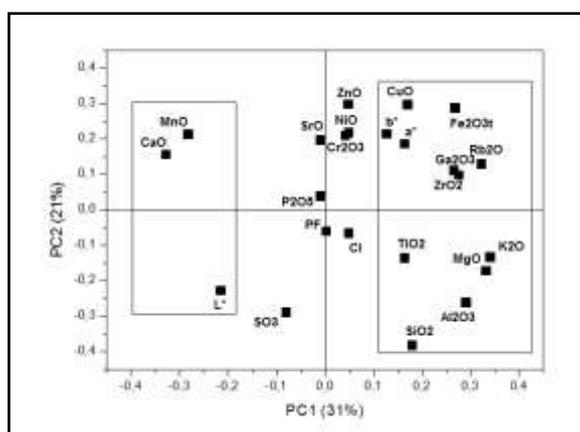


Figura 5 – Gráfico dos escores (análises) obtido por ACP.

## CONCLUSÕES

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 após a queima.

## REFERÊNCIAS

1. [HTTP://www.sindusgesso.org.br/](http://www.sindusgesso.org.br/) acesso em 23 de março de 2010
2. 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
3. B. B. Lira, S. A. B. C. Rêgo; I. F. dos Anjos; Potencial Mineral Das Argilas Que Recobrem As Jazidas De Gipsita Na Região De Araripina – Pe, in: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas, PE,
4. 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
5. Souza Santos, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 3 - 2º Edição, Revisada e Ampliada. São Paulo, Edgar Blucher, 1992, 234 p.
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6459. Determinação do limite de liquidez - método de ensaio, Rio de Janeiro, RJ, 1984.
7. Associação Brasileira e Normas Técnicas. NBR 7180. Determinação do

limite de plasticidade - método de ensaio, Rio de Janeiro, RJ, 1984.

8. PRACIDILLI, F. G. & MELCHIADES M. Cerâmica Industrial **2**. 1997. 31

## DEVELOPMENT OF MATERIALS THAT COVER THE DEPOSITS IN POLE EXPLOITED GYPSUM PLASTER PERNAMBUCO

### 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 argilominerais 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