

REVISTA DE GEOCIÊNCIAS DO NORDESTE

Northeast Geosciences Journal

ISSN: 2447-3359

v. 11, nº 1 (2025)

https://doi.org/10.21680/2447-3359.2025v11n1ID37740



Análise mineralógica e aplicações tecnológicas do resíduo da extração de esmeraldas dos Garimpos de Carnaíba e Socotó/BA em composição de massas cerâmicas

Mineralogical analysis and technological applications of the residue from extraction of emeralds from the Carnaíba and Socotó/BA mines in ceramic mass composition

Talita Fernanda Carvalho Gentil¹; José de Araújo Nogueira Neto²; Irani Clezar Mattos³; Martha Noélia Lima⁴; Tércio Graciano Machado⁵; Vinícius Ferraz Guimarães⁶

- ¹ Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza/CE, Brasil. Email:tfernanda.gentil@gmail.com Instituto Federal da Bahia, Campus Jacobina, Jacobina/BA, Brasil. Email: talita.gentil@ifba.edu.br ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5019-5171
- ² Universidade Federal do Ceará, Program de Pós-Graduação em Geology, Fortaleza/CE, Brasil. Email: nogueira@ufc.br Universidade Federal do Goiás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Goiânia/GO, Brasil. Email: jose.araujo@ufg.br ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-3706-2443</u>
- ³ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Fortaleza/CE, Brasil. Email: irani.mattos@ufc.br ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-5971-4433</u>
- ⁴ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Minas, Crateús/CE, Brasil. Email: martha.lima@crateus.ufc.br ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4762-5502
- ⁵ Instituto Federal da Bahia, Campus Jacobina, Jacobina/BA, Brasil. Email: gracianomil@hotmail.com ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2764-3316
- ⁶ Universidade Federal do Goiás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Goiânia/GO, Brasil. Email: viniciusfg@ufg.br ORCID: https://orcid.org/0009-0002-0555-4881

Resumo: A exploração de esmeraldas nas Serras da Carnaíba e de Campo Formoso, na Bahia, gera significativos resíduos ambientais. Este estudo teve como objetivo caracterizar os resíduos dos garimpos de Carnaíba (Pindobaçu-BA) e Socotó (Campo Formoso-BA) e desenvolver materiais compostos com argila para a produção de materiais cerâmicos na construção civil. Foram elaboradas formulações com concentrações de argila e resíduos minerais variando entre 10%, 20%, 30%, 40% e 50 %, as quais foram submetidas a análises químicas e mineralógicas por meio de fluorescência e difração de raios - X. As amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas (850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C) e submetidas a ensiois tecnológicos de absorção de água (AA %), porosidade aparente (PA%), retração linear (RL%), perda ao fogo (PF%) e resistência à flexão (RF MPa). Os resultados revelaram características importantes para a indústria cerâmica, como a presença da SiO₂ e Al₂O₃ que afetam, favoravelmente, as propriedades das peças. A diversidade mineralógica, incluindo mulita, metacaulinita, indialita e quartzo, contribuiu para a resistência e estabilidade dos compósitos. As formulações C_{20} (20 % de resíduo de Carnaíba) e S₁₀ (10 % de resíduo de Socotó) apresentaram os melhores resultados, destacando-se pela viabilidade técnica e sustentabilidade na produção cerâmica.

Palavras-chave: Reutilização Mineral; Sustentabilidade; Propriedades Mecânicas.

Abstract: The extraction of emeralds in the Carnaíba and Campo Formoso mountain ranges in Bahia generates significant environmental residue. This study aimed to characterize the residue from the Carnaíba (Pindobaçu-BA) and Socotó (Campo Formoso-BA) mines and to develop composite materials with clay for the production of ceramic materials in the construction industry. Formulations were prepared with varying concentrations of clay and mineral residue (10%, 20%, 30%, 40%, and 50%), which were subjected to chemical and mineralogical analyses using X-ray fluorescence and diffraction. The samples were sintered at different temperatures (850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1100°C, and 1200°C) and tested for water absorption (WA%), apparent porosity (AP%), linear shrinkage (LS%), loss on ignition (LOI%) and flexural strength (FS MPa). The results revealed important characteristics for the ceramic industry, such as the presence of SiO₂ and Al₂O₃, which positively affect the properties of the final pieces. The mineralogical diversity, including mullite, metakaolinite, indialite, and quartz, contributed to the strength and stability of the composites. The formulations C₂₀ (20% Carnaíba residue) and S₁₀ (10% Socotó residue) achieved the best results, standing out for their technical feasibility and sustainability in ceramic production.

Keywords: Mineral Reuse; Sustainability; Mechanical Properties.

Recebido: 20/09/2024; Aceito: 11/03/2025; Publicado: 20/03/2025.

1. Introdução

O setor da construção civil sempre foi um dos maiores consumidores de recursos naturais, desempenhando um papel significativo no impacto ambiental e na demanda por matérias-primas. Nesse contexto, torna-se evidente a importância do avanço de materiais alternativos destinados a esse segmento, visando a redução de custos, minimização dos impactos ambientais e a incorporação de resíduos sólidos. Em meio a esse cenário, a pesquisa de Silveira (2015) destaca a relevância da utilização de resíduos provenientes da atividade mineradora devido ao expressivo volume de produção e à considerável quantidade de resíduos gerados ao longo de todas as etapas do processo produtivo dessa indústria.

A atividade de exploração de esmeraldas na região nordeste do estado da Bahia, especialmente na Serra da Jacobina, resulta na produção de volumes substanciais de resíduo de esmeralda, os quais frequentemente são descartados no meio ambiente. Os principais constituintes minerais presentes nesses resíduos incluem as micas (flogopita, biotita), quartzo e molibdenita. Uma tendência observada nos últimos anos é o crescente interesse na utilização desses resíduos minerais como aditivos na fabricação de materiais cerâmicos (BERGMAN, 2016; SILVA, 2018; JÚNIOR, 2022), visando aprimorar a qualidade dos produtos e ampliar suas possíveis aplicações.

A exploração e beneficiamento de esmeraldas nos garimpos da Serra da Carnaíba e de Socotó ocasionam diversos impactos socioambientais. Destaca-se, nesse contexto, a exploração desordenada dessas áreas, que carecem de estudos prévios e técnicas especializadas, conforme indicado por Cavalcante (2010). Entre esses impactos, destaca-se o acúmulo indiscriminado de resíduos, despejados de maneira aleatória no ambiente, conforme documentado por Braga (2013).

Neste estudo, propõe-se uma análise aprofundada da viabilidade técnica da utilização de resíduos resultantes da exploração desordenada de esmeraldas nos garimpos de Carnaíba (município de Pindobaçu – BA) e de Socotó (município de Campo Formoso – BA), conforme mostra a Figura 1, como matéria-prima alternativa na fabricação de materiais cerâmicos. O foco será direcionado à formulação de compostos cerâmicos com diferentes concentrações de resíduos de esmeraldas, variando de 10% a 50%. Este estudo visa avaliar não apenas a viabilidade técnica, mas também destacar o potencial da incorporação desses resíduos na indústria cerâmica, promovendo uma abordagem mais sustentável e inovadora.



Figura 1 – Mapa de localização geográfica das áreas de estudo (A) inseridas na Serra da Jacobina (B) e imagens dos garimpo de Socotó (C), garimpo de Carnaíba (D) e a Jazida de Argila da Faz. Caldeirão da Errata no Distrito de Umbuzeiro (E).

Fonte: Mapas adaptado do IBGE (2007); CPRM (2010) e imagens dos autores (2024).

2. Metodologia

Neste estudo, foram preparadas dez formulações cerâmicas com até 50% em peso de resíduo de extração da esmeralda, conforme Tabela 1.

F7	Composições				
Formulações	Argila (%)	Resíduo (%)			
Α	100	0			
С	0	100			
C 10	90	10			
C ₂₀	80	20			
C30	70	30			
C40	60	40			
C ₅₀	50	50			
S	0	100			
S10	90	10			
S_{20}	80	20			
S30	70	30			
S40	60	40			
S50	50	50			

Tabela 1 – Composição e nomenclatura das formulações.

Fonte: Autores (2024).

A: Argila. C: Resíduo Garimpo Carnaíba. S: Resíduo Garimpo Socotó.

No preparo das massas cerâmicas foi usada a argila adquirida no depósito localizado no Distrito de Umbuzeiro-BA e os resíduos provenientes dos garimpos de Carnaíba e Socotó. As amostras de argila e dos resíduos foram seco em estufa a 110°C por 24 horas, depois foram fragmentados, moídos e peneiradas com malha de 74 µm (peneira ABNT 200).

As matérias-primas foram moídas e adequadamente homogeneizadas, e alíquotas foram retiradas para as análises química e mineralógica. A análise química foi realizada por fluorescência de raios X (FRX) utilizando o espectrômetro WDS Bruker S8 Tiger, enquanto a análise mineralógica foi realizada por difração de raios X (DRX) com o difratômetro Bruker D8 Discover. As amostras foram analisadas antes e após a etapa de queima.

A quantificação dos elementos maiores foi realizada com o pacote GeoQuant M® da Bruker, utilizando padrões de rochas e minerais naturais. A quantificação do óxido de molibdênio foi feita com o pacote semiquantitativo Quant-Express® da Bruker. Para os elementos menores, utilizou-se o pacote de curvas GeoQuant T® da Bruker, e os resultados foram expressos em partes por milhão (ppm).

A análise mineralógica foi realizada utilizando radiação monocromática fornecida por um tubo de anodo de cobre, acoplado a um monocromador Johansson para K α 1, operando a 40kV e 40mA. A configuração utilizada foi Bragg-Brentano θ -2 θ , com detector Lynxeye®, cobrindo um intervalo de 2 θ de 3° a 100°, com passo de 0,01°. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o software X'Pert HighScore, que compara os picos do difratograma obtido com os padrões PDF2, permitindo a determinação das fases presentes nas amostras.

Além das análises químicas e mineralógicas, também foram realizadas análises de enxofre e carbono elementares nas amostras para verificar como esses elementos influenciam o comportamento das massas cerâmicas na queima. O enxofre pode gerar defeitos, enquanto o carbono afeta a porosidade e a coloração, sendo esses dados importantes para otimizar as condições de queima e garantir a qualidade do material.

Com o intuito de obter corpos de prova para analisar as propriedades cerâmicas, as formulações descritas na Tabela 1 foram preparadas e homogeneizadas em moinho de bolas durante 15 minutos e, em seguida, umedecidas com 10% de água destilada para aquisição de plasticidade; favorecendo a etapa seguinte de compactação dos corpos de prova.

A conformação dos corpos de prova foi realizada em matriz metálica (60 mm x 20 mm x 6 mm) utilizando prensa hidráulica Bonevau (15 toneladas) à pressão de 5 MPa. Após a conformação, os corpos de prova foram submetidos à secagem em estufa elétrica a 110°C por um período de 24 horas, visando à completa remoção da umidade residual.

A sinterização dos corpos de prova foi efetivada em forno mufla Quimis, com ciclo térmico de isoterma de 1 hora nas temperaturas de 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após a etapa isotérmica, o forno foi desligado e os corpos de prova foram submetidos a um resfriamento natural no interior do forno até atingirem a temperatura ambiente.

Com os corpos de prova produzidos, foram realizados os ensaios tecnológicos, cujos detalhes, incluindo as fórmulas matemáticas utilizadas, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaios tecnológicos e suas respectivas fórmulas matemáticas realizadas nas amostras estudadas.							
Ensaios tecnológicos	Retração Linear de Queima (RLq %)	Absorção de Água (AA %)	Porosidade Aparente (PA %)	Resistência à Flexão (MPa)			
Fórmulas	$Rlq = (Cs-Cq/Cs) \times 100$	$AA = (Mu-Ms/Ms) \ge 100$	PA = (Mu-Ms/Mu-Mi) x 100	$RF = 3.F.L/2.b.h^2$			
		Fonte: Autores (2024).					

Complementarmente às análises conduzidas nessa pesquisa, foram realizados ensaios de gresificação para avaliar a densificação das formulações cerâmicas em função da temperatura de queima, verificando a absorção de água, retração linear e porosidade. Esses parâmetros são essenciais para entender a compactação das amostras, permitindo sua adequação para diferentes aplicações cerâmicas, visando propriedades como resistência mecânica e baixa porosidade.

3. Resultados e discussão

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química das matérias-primas. Na análise da argila (A), o óxido de silício (SiO₂) apresenta o maior percentual dentre os elementos, seguido pelos óxidos de alumínio (Al₂O₃) e de ferro (Fe₂O₃). Esses resultados indicam o potencial dessa argila para a produção de materiais cerâmicos de alta qualidade (PRADO, 2011; VIEIRA *et al.*, 2007). Também se detecta a presença de óxidos fundentes (K₂O, Na₂O, CaO e MgO) em concentrações baixas, cuja soma totaliza 2,15 %.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P2O5	MoO3*	LOI	Total
Amostras	% em peso												
Α	54,29	28,34	4,35	0,63	<lq< th=""><th>0,50</th><th><lq< th=""><th>0,36</th><th>1,29</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>10,86</th><th>100,62</th></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	0,50	<lq< th=""><th>0,36</th><th>1,29</th><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th>10,86</th><th>100,62</th></lq<></th></lq<></th></lq<>	0,36	1,29	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>10,86</th><th>100,62</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>10,86</th><th>100,62</th></lq<>	10,86	100,62
С	34,98	11,65	4,28	0,17	0,11	11,99	13,62	0,16	3,87	9,93	6,40	3,64	100,80
S	47,09	9,71	8,70	0,22	0,14	23,59	2,24	0,25	4,82	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>4,12</th><th>100,89</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>4,12</th><th>100,89</th></lq<>	4,12	100,89

Tabela 3 – Composição química das matérias-primas estudadas.

Fonte: Autores (2024).

(<LQ): Abaixo do limite quantificável. (*): Resultado semiquantitativo. A: Argila. C: Resíduo do Garimpo de Carnaíba. S: Resíduo do Garimpo de Socotó.

Na argila analisada observou-se uma perda ao fogo (LOI) de 10,86%, que está diretamente relacionada à concentração de alumínio (Al) presente na amostra. Essa perda ao fogo refere-se principalmente à quantidade de água que é liberada durante o processo de queima, resultante da desestruturação dos grupos hidroxila (-OH) nos argilominerais, como a caulinita (MORENO *et al.*, 2016). Esses grupos -OH, ao serem aquecidos, se descompõem e liberam água na forma de vapor, isso contribui para a redução da massa da amostra, refletindo a composição mineralógica e a estabilidade térmica da argila.

Nas amostras dos resíduos dos garimpos de Carnaíba (C) e de Socotó (S) verifica-se a predominância dos óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃). Contudo, as concentrações de óxidos fundentes são mais elevadas nessas matérias-primas, alcançando 29,64% na amostra C e 30,90% na amostra S.

A quantidade de óxidos fundentes presentes nas matérias-primas foi maior na amostra S, sendo estes importantes para o processo de síntese do mineral mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), pois irão favorecer o processo de difusão devido a formação da fase líquida.

O material que possui maior relação alumina/sílica é a amostra S (4,85), sendo a amostra de argila (A) a que teve menor relação (2,09). Este é inclusive, um parâmetro significativo para o processo de obtenção da mulita (3Al₂O₃.2SiO₂).

A presença significativa de Fe₂O₃ nas amostras estudadas é um fator determinante para a coloração avermelhada observada nas amostras após o processo de queima. A matéria-prima com maior quantidade de óxido de ferro é a amostra

S (8,70%), e o material com menor percentual desse óxido é encontrado na amostra C (4,28%). Os óxidos de ferro (Fe₂O₃), titânio (TiO₂), cálcio (CaO) e magnésio (MgO) estão frequentemente associados à coloração da cerâmica vermelha após a queima (PRADO, 2011).

Na amostra C, que incorpora resíduo proveniente do garimpo de Carnaíba, observa-se a presença de óxido de fósforo (P_2O_5) aproximadamente 9,93% e de óxido de molibdênio (MoO₃) em torno de 6,4%, valores que indicam uma concentração considerável desses compostos. Em altas temperaturas de queima, o P_2O_5 , em combinação com a sílica (SiO₂), podem atuar como fundente e opacificante, funcionando como formador de vidro (IRVINE; MURPHY, 2018; KANG, 2004; SCHROEDER; KALIDINDI, 2023; SOKHANVAR; SADEGHI, 2020).

O óxido de molibdênio, por outro lado, é descrito na literatura como um agente redutor em massas cerâmicas, e não como fundente ou estabilizador (BURCH, 1978; KUMAR; PATEL, 2022). Durante o processo de queima, o MoO₃ pode reagir com outros óxidos, promovendo a redução das peças cerâmicas, podendo influenciar na formação de fases minerais específicas, como evidenciado nas análises de difração de raios - X.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises de enxofre e carbono elementares, realizadas nas matériasprimas utilizadas na composição da massa cerâmica, destacando suas médias, desvios padrão e variações percentuais relativas (%RSD).

Tabela 4 – Resultados das análises de enxofre e carbono elementares das matérias-primas.

Amostras	Enxofre (M)	Enxofre (DP)	Enxofre (% RSD)	Carbono (M)	Carbono (DP)	Carbono (%RSD)
A	0,02%	0,01%	22,3	0,72%	0,00%	0,115
C	3,82%	0,16%	4,26	0,14%	0,00%	1,75
S	0,02%	0,02%	127	0,31%	0,00%	0,985

Fonte: Autores (2024).

M: Média. DP: Desvio Padrão. %RSD: Desvio Padrão Relativo.

As análises de enxofre e carbono das matérias-primas revelam variações significativas entre os materiais. O resíduo de Carnaíba apresentou o maior teor de enxofre (3,82%) com baixa variabilidade (%RSD de 4,26), enquanto o resíduo de Socotó e a argila apresentaram concentrações muito baixas de enxofre (0,02%), com o resíduo de Socotó mostrando maior variabilidade (%RSD de 127). Em relação ao carbono, a argila exibiu o maior teor (0,72%), seguida pelo resíduo de Socotó (0,31%) e o de Carnaíba (0,14%), todos com baixa variabilidade, conforme indicado pelos baixos valores de %RSD. Esses resultados fornecem uma visão precisa da composição elementar das amostras.

Na análise mineralógica da argila, apresentada na Figura 2, é notável a predominância de quartzo (SiO_2) e caulinita $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, com a presença também de microclínio $(KAlSi_3O_8)$ e muscovita $(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$.



Figura 2 – Difratogramas de raios - X da argila. Fonte: Autores (2024).

No difratograma, foi observada a presença de sílica (SiO_2) juntamente com as fases minerais quartzo, caulinita, microclínio e a muscovita, o que está de acordo com os resultados da análise química, que computam o silício proveniente dessas fases. O microclínio é identificado como um silicato de potássio e alumínio, elementos detectados na análise por fluorescência de raios - X. A caulinita é reconhecida pelos picos em torno de 12,4° e 24,8° (20), correspondentes à sua estrutura lamelar, composta por camadas alternadas de octaedros de alumínio e tetraedros de sílica. Já a muscovita apresenta um pico marcante em torno de 8,8° (20), relacionado ao espaçamento entre suas camadas de silicato. A presença desses picos é essencial para a confirmação da composição mineralógica em misturas cerâmicas, em conjunto com dados provenientes de análises químicas e térmicas (ACEVEDO *et al.*, 2017; MACEDO *et al.*, 2008; SANTOS, 1989).

Os difratogramas apresentados na Figura 3, revelam a composição mineralógica das amostras dos resíduos de esmeralda dos garimpos de Carnaíba e Socotó.



Figura 3 – Difratogramas de raios - X dos resíduos da exploração de esmeralda. A) Garimpo Carnaíba; e B) Garimpo Socotó.

Fonte: Autores (2024).

Os elevados teores de ferro encontrados na composição química dessas amostras estão associados à presença do mineral biotita ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$). A flogopita, cuja composição química é descrita como ($KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$), também é identificada em múltiplas fases dos difratogramas analisados. Na amostra contendo resíduo mineral do garimpo de Carnaíba destaca-se a presença significativa do mineral molibdenita (MoS_2), o que está em consonância com os altos teores de óxido de molibdênio (MoO_3) determinados para essa amostra. Outros minerais identificados incluem quartzo (SiO_2), anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), actinolita ($Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$), berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) e clinocloro ($Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$), todos pertencentes ao grupo dos silicatos. A composição química desses minerais é consistente com os dados obtidos por fluorescência de raios - X, indicando a presença significativa de cálcio, alumínio, ferro e magnésio. Esses resultados corroboram com os dados apresentados por Silva *et al.* (2021) e Vieira *et al.* (2007) em seus estudos sobre a inclusão de resíduos minerais em massa cerâmica.

Na Figura 4 observamos os valores de retração linear dos corpos de prova após a queima a 850° C, 900° C, 950° C, 1000° C, 1100° C e 1200° C. A análise dos dados revela um aumento progressivo na retração linear com o incremento da temperatura de queima, especialmente acima de 1000° C, exceto nas formulações C₃₀, C₄₀ e C₅₀, onde ocorreu a fusão das amostras.



Figura 4 – Resultado do ensaio de retração linear das formulações. A: Argila. C: Resíduo Garimpo Carnaíba. S: Resíduo Garimpo Socotó. Fonte: Autores (2024).

A fusão das amostras de massa cerâmica contendo 30% a 50% de resíduo mineral de esmeralda a 1200°C ocorre devido à proximidade dessa temperatura com o ponto de ebulição do lítio (1300°C), que é encontrado em abundância nas rochas do embasamento (COSTA, 2019). No entanto, é importante ressaltar que o lítio não é detectado nas análises por fluorescência de raios X (FRX), uma vez que se trata de um mineral leve, o que impede sua identificação nesse tipo de técnica. A presença de água na estrutura mineral provoca uma redução na temperatura de fusão, uma vez que altera a estrutura cristalina dos materiais (MARSCHNER, 2011). Esse efeito é mais evidente nas amostras com maior teor de resíduo de Carnaíba e com maior conteúdo de umidade, conforme observado nos ensaios de retração linear e absorção de água.

Nas formulações C e S, que apresentam teores entre 10% e 20% de resíduo de esmeralda, foi observada uma redução acentuada na retração a partir de 1100°C em comparação com a amostra contendo 100% de argila. Esse comportamento pode ser atribuído ao denso empacotamento das partículas durante a conformação, o que, ao serem aquecidas, favoreceu a formação de uma fase líquida, promovendo a sinterização e resultando em maior retração das peças.

Por outro lado, nas formulações C e S com teores de resíduo de esmeralda superior a 30%, verificou-se uma leve expansão a partir de 900°C. Essa expansão é atribuída à presença de minerais do grupo das micas, como a biotita e flogopita, na massa cerâmica. A adição superior a 30% de resíduo de esmeralda na massa cerâmica aumentou a porcentagem de mica, e, conforme relatado na literatura (MENEZES *et al.*, 2006; MORENO *et al.*, 2016), massas cerâmicas contendo mica e submetidas a temperaturas entre 600°C e 900°C apresentam expansão devido à desidroxilação da mica.

Os resultados das amostras produzidas com a formulação C_{20} corroboram os dados obtidos por Cavalcante *et al.* (2012), que investigaram a incorporação do resíduo da exploração de esmeraldas em massas cerâmicas para revestimento. Esse estudo demonstra que a adição de resíduos minerais provenientes da exploração de esmeraldas pode influenciar positivamente as propriedades das massas cerâmicas, como a resistência e a estabilidade térmica, o que reforça a viabilidade do uso desses materiais no setor cerâmico.

Na Figura 5 verifica-se, respectivamente, os valores de absorção de água (Figura 5A e 5B) e de porosidade aparente (Figura 5C e 5D) tanto na argila quanto nas formulações C e S, esses são consistentes com os resultados dos ensaios de retração linear discutidos anteriormente. Nota-se que com o aumento da temperatura até 1200°C, todas as formulações

demonstraram uma redução na absorção de água e na porosidade aparente, o que pode ser explicado pela presença de óxidos fundentes, como Fe_2O_3 e K_2O , na composição química da argila e das formulações. De acordo com Babisk *et al.* (2012) e Moreno *et al.* (2016), amostras que contêm óxidos de Fe e K, quando expostas a altas temperaturas, passam por fusão e podem preencher os poros vazios presentes nas amostras.



Figura 5 – Resultado do ensaio de absorção de água e porosidade aparente das formulações. A: Argila. C: Resíduo Garimpo Carnaíba. S: Resíduo Garimpo Socotó. Fonte: Autores (2024).

As reduções mais significativas na absorção de água e na porosidade aparente foram registradas a partir da temperatura de 1100°C na argila e nas formulações C_{10} , C_{20} e S_{10} com teores de resíduos mineral variando de 0% a 20%, situando-se entre 2,9% e 6,3% para absorção de água e entre 6,59% e 13,79% para a porosidade aparente. Enquanto isso, a absorção de água e porosidade aparente mínima a 1200°C foi observada na formulação C e S com teores de resíduos variando de 10% a 50%, oscilando entre 4,82% e 0%.

A Figura 6 mostra o resultado do ensaio de resistência à flexão em 3 pontos realizado na argila e nas formulações estudadas, com os seus respectivos desvios padrões e nas diferentes temperaturas de queima.



Figura 6 – Resultado do ensaio de resistência à flexão em 3 pontos das formulações. A: Argila. C: Resíduo Garimpo Carnaíba. S: Resíduo Garimpo Socotó. Fonte: Autores (2024).

O resultado de resistência à flexão em 3 pontos da argila e das formulações estudadas mostram que quanto maior a temperatura de queima, maior a resistência. As propriedades mecânicas da peça cerâmica resultam de uma organização mais densa das partículas, formação de novas fases e maior compactação. Esses fatores aumentam a força de ligação entre as partículas, proporcionando maior resistência ao material.

Para as temperaturas de 850°C e 950°C, as peças cerâmicas obtidas com as formulações contendo resíduo mineral mostram uma menor resistência. A presença do quartzo na argila e nas formulações pode impactar no comportamento das peças cerâmicas durante o resfriamento após o tratamento térmico. Isso ocorre porque o quartzo passa por mudanças em sua estrutura cristalina (transformações estruturais) quando aquecido e resfriado. Essas mudanças podem gerar tensões internas no material, resultando em trincas. As trincas, por sua vez, concentram essas tensões, o que pode comprometer a integridade e a resistência do material final.

Ao analisar a temperatura de 1000°C, observou-se um aumento significativo na resistência em todos os corpos de prova, com destaque para as formulações que contêm resíduo. Entretanto, a 1100°C, houve uma tendência de diminuição da resistência apenas nas formulações C e S, seguida por um novo aumento da resistência a 1200°C.

Dentre as formulações analisadas nesse estudo, as formulações C_{20} e S_{10} destacaram-se por apresentar resultados mais adequados e consistentes. Essas formulações foram caracterizadas com base na evolução térmica da composição mineralógica, na análise da gresificação e nos resultados de resistência à flexão obtidos. A combinação desses fatores demonstra a eficácia das formulações em termos de desempenho mecânico e estabilidade térmica, tornando-as as mais adequadas para o estudo.

Observa-se no difratograma da Figura 7, para a formulação C_{20} (natural/sem queima), a presença das seguintes fases minerais: molibdenita (MoS₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), flogopita (KMg₃(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂), biotita (K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(OH,F)₂), quartzo (SiO₂) e berilo (Be₃Al₂Si₆O₁₈).



Figura 7 – Difratograma de raios - X com a evolução térmica da formulação C_{20} , antes e após a queima. Fases cristalinas identificadas = Q: Quartzo. M: Molibdenita. K: Caulinita. Mu: Mulita. Bi: Biotita. F: Flogopita. Be: Berilo. δ : Metacaulinita. P: Powelita. In: Indialita. C: Cristobalita. Fonte: Autores (2024).

A evolução térmica da formulação C₂₀, revela que, à medida que a temperatura aumenta, ocorrem transformações significativas nas fases minerais. Entre 850°C e 900°C, a molibdenita começa a oxidar, formando trióxido de molibdênio (MoO₃), enquanto a caulinita desidroxila para formar metacaulinita (Al₂Si₂O₇). A formação de powellita (CaMoO₄) a 900°C indica que as condições de temperatura são suficientes para iniciar a reação entre os componentes presentes na amostra, especificamente o trióxido de molibdênio (MoO₃), proveniente da oxidação da molibdenita (MoS₂), e o cálcio, possivelmente oriundo da anortita (CaAl₂Si₂O₈) presente no resíduo do garimpo de carnaíba.

Conforme relatado por Cavalcante *et al.* (2012), a anortita não foi detectada nas formulações analisadas em seu estudo, um resultado que se repete na presente pesquisa, mesmo nas formulações com 50% de resíduo. Esse resultado reforça os dados obtidos por Cavalcante *et al.* (2012), indicando que durante o processo de queima ocorreram reações entre o resíduo de esmeralda e a argila, principais componentes das formulações cerâmicas investigadas.

Entre 950°C e 1000°C a oxidação da molibdenita continua, e a metacaulinita começa a transformar-se em mulita (3Al₂O₃·2SiO₂). As micas (flogopita e biotita) formam possíveis fases adicionais, como enstatita e outros piroxênios. A powellita permanece estável, mas pode começar a se decompor em temperaturas mais altas.

Na faixa de 1000°C a 1100°C, a formação de mulita a partir de caulinita se intensifica e o quartzo inicia sua transformação para cristobalita.

Entre 1100°C e 1200°C, a mulita torna-se mais estável, enquanto há indícios que sugerem a presença de sílica amorfa, possivelmente derivada dos resíduos da caulinita. O berilo, ao se decompor, contribui com BeO e Al₂O₃ para a formação de fases complexas, podendo influenciar a formação de mulita. Indialita (a forma hexagonal de cordierita) pode se formar a partir das fases ricas em magnésio, alumínio e sílica em temperaturas superiores a 1100°C (LIMA *et al.*, 1998). A cristobalita permanece presente como uma das fases de alta temperatura do quartzo. Essas transformações indicam uma complexa interação entre os minerais presentes, resultando na formação de novas fases minerais estáveis a altas temperaturas.

A Figura 8 mostra o difratograma da formulação S_{10} , em seu estado natural, evidenciando-se a presença das fases minerais quartzo (SiO₂), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), microclínio (KAlSi₃O₈), flogopita (KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂), talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) e caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄); confirmada pela análise química dos óxidos predominantes. A flogopita exibe picos principais em torno de 8,4° e 26,5° (2 θ), que estão associados à sua estrutura cristalina de filossilicato, caracterizada por camadas alternadas de tetraedros de sílica e octaedros contendo magnésio e ferro. O talco, por sua vez,

é identificado por um pico em aproximadamente $28,6^{\circ}$ (2 θ), indicando sua estrutura lamelar composta por camadas de tetraedros de sílica e octaedros de magnésio, conforme detalhado na pesquisa de Yin, Zhu e Zeng, (2010).



Figura 8 – Difratograma de raios - X com a evolução térmica da formulação S₁₀, antes e após a queima. Fases cristalinas identificadas = Q: Quartzo. Mi: Microclínio. Ms: Muscovita. K: Caulinita. Mu: Mulita. F: Flogopita. T: Talco. δ: Metacaulinita. E: Enstatita. Ce: Clinoenstatita. C: Cristobalita. Fonte: Autores (2024).

A evolução térmica da formulação S_{10} comprova que entre 850°C e 950°C ocorre a desidroxilação da caulinita para formação de metacaulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄ \rightarrow Al₂Si₂O₇ + 2H₂O), resultando em uma fase amorfa sem estrutura definida; conforme Santos *et al.* (2013) e Menshaz *et al.* (2017). O talco aquecido nesta faixa de temperatura se desidroxila para formar enstatita e sílica amorfa, através da reação (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ \rightarrow 3MgSiO₃ + SiO₂ + H₂O), como descrito por Moore e Reynolds (1997).

Entre 1000°C e 1100°C, ocorre a recristalização da metacaulinita e do quartzo, formando mullita e cristobalita. E, a 1200°C, mullita e cristobalita tornam-se as fases dominantes, enquanto a enstatita formada recristaliza como clinoenstatita, um polimorfo de alta temperatura de MgSiO₃.

A análise do gráfico de gresificação, ilustrado na Figura 9, revela que a sinterização das formulações cerâmicas S_{10} e C_{20} torna-se significativa apenas em temperaturas a partir de 1000°C e 1050°C, respectivamente. Em temperaturas abaixo desses valores, as formulações apresentam retração linear de queima pouco expressiva, elevada absorção de água, superior a 15%, e baixa resistência à flexão, conforme evidenciado na Figura 10, sugerindo que a microestrutura do material permanece porosa e que a coesão entre as partículas é insuficiente para proporcionar as propriedades mecânicas desejáveis.



Figura 9 – Curva de gresificação das formulações C₂₀ e S₁₀. Fonte: Autores (2024).



Figura 10 – Resistência à flexão em função da temperatura para as formulações C_{20} e S_{10} . Fonte: Autores (2024).

A sinterização das formulações cerâmicas $S_{10} e C_{20}$ evidencia um comportamento termicamente ativado, com aumento significativo na retração linear de queima em temperaturas elevadas. Especificamente, a formulação S_{10} demonstra um crescimento expressivo na retração linear a partir de 1000°C, com valores que se ampliam de 2,75% a 11,23% quando a temperatura atinge 1200°C. Por outro lado, a formulação C_{20} mostra uma resposta semelhante, mas iniciando de forma mais tardia, com a retração linear aumentando de 2,08% a 6,86% a partir de 1050°C até 1200°C. Essa variação sugere que a densificação das amostras, através do fechamento de poros e da formação de fase líquida é mais acentuada em temperaturas superiores a 1000°C, especialmente na formulação S_{10} , refletindo uma maior eficiência do processo de sinterização.

A análise da resistência mecânica das formulações cerâmicas $S_{10} e C_{20}$, conforme apresentado na Figura 10, revela uma significativa variação dos valores em função da temperatura de queima. Observa-se que, para a formulação S_{10} , a resistência varia entre 12,45 MPa e 60,39 MPa, indicando um aumento substancial à medida que a temperatura de queima se eleva, sugerindo uma densificação progressiva do material. De forma similar, a formulação C_{20} exibe uma variação de resistência entre 12,60 MPa e 65,50 MPa, evidenciando um comportamento análogo, porém com valores ligeiramente superiores no ápice da resistência. Esses resultados indicam que ambas as formulações demonstram uma resposta positiva à sinterização com melhoria nas propriedades mecânicas à medida que a temperatura de queima aumenta.

Os dados de porosidade aparente das formulações cerâmicas S_{10} e C_{20} , apresentados na Figura 11, exibem um comportamento semelhante ao observado para o parâmetro de absorção de água.



Figura 11 – Porosidade Aparente em função da temperatura para as formulações $C_{20} e S_{10}$. Fonte: Autores (2024).

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão, retração linear de queima, porosidade aparente e absorção de água, as formulações cerâmicas C_{20} e S_{10} apresentam características que permitem sua aplicação no setor cerâmico. A formulação C_{20} , ao atingir 1200°C, exibe absorção de água de 0,29% e resistência à flexão de 65,5 MPa, enquanto a formulação S_{10} , na mesma temperatura, apresenta absorção de água de 1,99% e resistência à flexão de 60,39 MPa. Embora esses resultados indiquem propriedades próximas às de materiais utilizados como revestimentos cerâmicos, critérios adicionais devem ser considerados para essa classificação, conforme as normas técnicas. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, como 850°C e 900°C, ambas as formulações exibem características típicas da cerâmica vermelha, como alta porosidade aparente e absorção de água superior a 15%, o que as torna adequadas para a produção de blocos e tijolos cerâmicos. Essa aplicação está alinhada com os requisitos estabelecidos nas normas ABNT NBR 15310:2019 e ABNT NBR 15270-1:2017, que regulamentam componentes cerâmicos para alvenaria e telhas cerâmicas, respectivamente.

Conclusões

A análise química e mineralógica das matérias-primas, bem como o comportamento das formulações cerâmicas ao longo das diferentes temperaturas de queima, forneceu informações valiosas sobre o potencial dessas composições para aplicações industriais. A argila (A) demonstrou uma composição rica em óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃), com baixos teores de óxidos fundentes, o que indica sua adequação para a produção de materiais cerâmicos de alta qualidade. Em contrapartida, os resíduos de esmeralda dos garimpos de Carnaíba (C) e Socotó (S) apresentaram uma maior concentração de óxidos fundentes, especialmente nas amostras S, o que favorece a síntese de mulita e outras fases de alta temperatura, como a indialita.

O comportamento físico das peças cerâmicas foi avaliado por meio dos ensaios de retração linear e absorção de água. Os resultados revelaram que, à medida que a temperatura de queima aumenta, há uma progressiva sinterização das peças, resultando em maior retração e menor absorção de água, principalmente nas formulações C e S com teores de resíduo de esmeralda entre 10% e 20%. Essa sinterização é facilitada pela formação de uma fase líquida que promove o denso empacotamento das partículas e a redução da porosidade.

Os ensaios de resistência à flexão indicaram que as formulações com adição de resíduo de esmeralda apresentaram um desempenho térmico e mecânico aceitável, especialmente a partir de 1000°C, quando a formação de mulita e outras fases contribuiu para o aumento da resistência mecânica. No entanto, foi observada uma leve tendencia a diminuição da resistência em temperaturas de 1100°C nas formulações C e S com teores de 30% a 50% de resíduo, o que pode estar relacionado à expansão térmica das micas e à formação de trincas internas devido à transformação estrutural do quartzo.

Em altas temperaturas, por volta de 1200°C, a formulação C_{20} destacou-se por apresentar excelente estabilidade térmica, sinterização e resistência mecânica, sendo especialmente indicada para aplicações no setor cerâmico, como revestimentos e pisos, que exigem alta durabilidade e baixa absorção de água. A formulação S_{10} , por sua vez, mostrou-se promissora para a produção de materiais cerâmicos avançados, com potencial para aplicações no setor industrial civil, devido à sua capacidade de formar fases como a mulita e a indialita, que conferem elevada resistência mecânica e estabilidade térmica superior, características essenciais para materiais estruturais e revestimentos de alta desempenho.

Além disso, as formulações C_{20} e S_{10} demonstraram considerável potencial para uso no setor de cerâmica vermelha. Em temperaturas mais baixas, como 850°C e 900°C, ambas as formulações exibiram alta porosidade aparente e absorção de água superior a 15%, propriedades típicas de materiais utilizados na produção de blocos e tijolos cerâmicos, conforme os critérios estabelecidos nas normas ABNT NBR 15310:2019 e ABNT NBR 15270-1:2017. Assim, as formulações C_{20} e S_{10} apresentam potencial de aplicação em diferentes segmentos da indústria cerâmica, podendo ser utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos, desde que sejam realizados ensaios adicionais para confirmar sua adequação, bem como em produtos de cerâmica vermelha em temperaturas de queima mais baixas.

Conclui-se, portanto, que a incorporação de resíduo de esmeralda dos garimpos de Carnaíba e Socotó em proporções de 10% a 20% nas formulações cerâmicas é a mais adequada para alcançar as propriedades físicas e mecânicas desejadas. Por outro lado, teores superiores a 20% necessitam de estudos adicionais para otimizar a performance das formulações. Este estudo contribuiu significativamente para o desenvolvimento de uma solução sustentável para o aproveitamento do resíduo de esmeralda, um material que atualmente impacta negativamente o meio ambiente.

Agradecimentos

Agradecemos ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da UFC pelo apoio e suporte financeiro para realização das atividades de campo. Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) pela realização de análises; Ao grupo de pesquisa AEEP do IFBA pelo apoio e suporte técnico. Aos Laboratórios de Degradação e Estabilização e Compostos (LabDEC) e de Ensaios Mecânicos da Universidade de Brasília (UnB) pelo suporte no desenvolvimento nos ensaios tecnológicos.

Referências

- Acevedo, N. I. A.; Rocha, M. C. G.; Bertolino, L. C. Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. *Cerâmica*, v. 63, n. 366, 253-262, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/317133042. Acesso em: 26 ago. 2024.
- ABNT NBR 13818. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- ABNT NBR 15270-1. Componentes cerâmicos Blocos e tijolos para alvenaria Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- ABNT NBR 15310. Amostras de solo Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019.
- Babisk, M.P.; Vidal, F. W. H.; Ribeiro, W. S.; Aguiar, M. C.; Gadioli, M. C. B.; Vieira, C. M. F. Incorporation of quartzite waste in red ceramic. *HOLOS*, v. 28, n. 6, 169-177, 2012.
- Braga, P. F. A. Caracterização e beneficiamento da molibdenita da região de Campo Formoso BA. São Paulo, 2013. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.11606/T.3.2013.tde-26062014-215632. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Burch, R. Preparation of high surface area reduced molybdenum oxide catalyst. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v. 74, 2982-2990, 1978. Disponível em: https://doi.org/10.1039/F19787402982. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Cavalcante, R. F. Estudo do potencial de utilização do resíduo da extração de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento. Natal, 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- Cavalcante, R. F.; Nascimento, R. M.; Paskocimas, C. A.; Dutra, R. P. S. 2012. Utilização do resíduo da extração de esmeraldas em uma formulação de massa de revestimento cerâmico. *Cerâmica*, v. 58, 158-164. 2012.
- Irvine, J. T. S.; Murphy, R. J. Ceramic materials: Science and engineering. Springer, 2018. 766p.

- Kang, S. J. L. *Sintering*: Densification, Grain Growth and Microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259781835. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Kumar, M.; Patel, A. *Modern ceramic engineering*: Advances in processing, characterization, and applications. CRC Press, 2022. 534p.
- Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, v. 21, n. 5, 553-562, 1998.
- Macedo, R. S.; Menezes, G. A.; Neves, G. de A.; Ferreira, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 54, n. 332, 411-417, 2008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000400005. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Marschner, H. F. Mineralogy. 2. ed. New York: Springer, 2011.
- Menezes, R. R.; Campos, L. F.; Neves, G. de A.; Ferreira, H. C. Estudo sobre as propriedades de cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduos de quartzito. *Cerâmica*, v. 52, 2006.
- Menshaz, A. M.; Johari, M. A. M.; Ahmad, Z. A. Characterization of metakaolin treated at different calcination temperatures. AIP Conference Proceeding, v. 1892, n. 1, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320445890. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Moore, D. M.; Reynolds, R. C. Jr. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 352p.
- Moreno, M. M. T.; Del Roveri, C.; Godoy, L. H.; Zanardo, A. Caracterização de argilas e composição de massas cerâmicas preparadas com base na análise de curvas de consistência de misturas argila-água. *Cerâmica*, v. 62, n. 361, 21-31, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/j/ce/a/XDzdpvWBcmH7LcMY8bSM9nm/. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Prado, C. M. O. Caracterização Química e Mineralógica das Argilas Utilizadas na Produção de Cerâmica Vermelha no Estado de Sergipe. São Cristóvão, 2011. 82f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011. Disponível em: https://ri.ufs.br/handle/riufs/6126. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Santos, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. v. 1, 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989. 802p.
- Santos, S. C. A.; Torres, P. W. T. S.; Mercury, J. M. R.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Estudo cinético do processo de desidroxilação da caulinita. *In*: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. Anais... ABCERAM, 2013. 1775-1787.
- Schroeder, K.; Kalidindi, S. R. *High-performance ceramic materials*: Advances in processing and applications. Wiley, 2023.
- Silveira, M. D. *Utilização de resíduos de mineração na construção civil*. Belo Horizonte, 2015. 39f. Monografia (Especialização em Construção Civil), Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- Sokhanvar, S.; Sadeghi, M. Advances in ceramics: synthesis, processing, and applications. Oxford: Elsevier, 2020. 534p.
- Vieira, C. M. F.; Dias, C. A. C.; Mothé, A. V.; Sanchez, R.; Monteiro, S. N. Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 53, 381-387, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/240971747. Acesso em: 26 ago. 2024.
- Yin, Q.; Zhu, B.; Zeng, H. Microstructure, property and processing of functional ceramics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. 400p.