



**Universidade de  
Aveiro  
2011**

Departamento de Engenharia Cerâmica e do  
Vidro

**Hugo Alexandre  
Fernandes  
Gonçalves Rei**

**Ajuste de fusibilidade de argilas para a  
produção de agregados leves**



**Universidade de Aveiro** Departamento de Engenharia de Cerâmica  
2011 e do Vidro,

**Hugo Alexandre  
Fernandes Gonçalves  
Rei**

**Ajuste de fusibilidade de argilas para a  
produção de agregados leves**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica Professor Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e co-orientação do Professor Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro



## **O júri**

Presidente

**Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João António Labrincha Batista (orientador)**  
Professor Associado com agregação da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha (co-orientador)**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado**  
Professor Coordenador e Director do Instituto Politécnico de Tomar

**Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**  
Professora Associada da Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que possibilitaram a concretização de mais uma etapa do meu percurso acadêmico e pessoal.

Aos Professores Doutores Fernando Rocha e João Labrincha pela disponibilidade e orientação dedicados ao longo de todo o trabalho.

Ao Doutor Walid Hajjaji por todo o suporte durante a parte prática e elaboração da tese.

Ao departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro, em particular ao Eng.º Célia Miranda, à Eng.ª Ana Ribeiro e à Eng.ª Maria João e ao departamento de Geociências, em particular à mestre Cristiana Costa, Eng.ª Cristina Sequeira e à mestre Denise Terroso pela ajuda técnica e apoio pessoal.

À empresa Weber, em particular à Eng.ª Cristina Freire pela disponibilização das amostras e visita à fábrica bem como a troca de informações.

Aos meus irmãos.

A todos os meus amigos e colegas, pelo incentivo incondicional nas horas difíceis.

À Cristiana, pela paciência, carinho e amparo.

A todos os meus sinceros agradecimentos.



**palavras-chave**

Argilas portuguesas; Agregados leves; fusibilidade; adição de carbonato

**Resumo**

Este estudo centrou-se na caracterização de materiais argilosos utilizados na produção de agregados leves do grupo Saint-Gobain em Portugal. A principal preocupação é resolver o problema da fusibilidade que inibiu a expansão dessas matérias-primas quando accionados. A introdução de percentuais variáveis de carbonato de cálcio nas formulações (2, 4, 6, 10, 20%) foi apresentada como solução e desenvolvida neste trabalho. As amostras foram objecto de caracterização completa através da análise química (FRX), análise mineralógica, análise granulométrica e análise térmica. Para efeito de comparação, as misturas de outras produções do mesmo grupo (Noruega, Dinamarca e Polónia) foram também estudadas.

As seis misturas de argila da unidade industrial de Avelar testadas mostraram composições semelhantes dominadas principalmente por quartzo (34-25%), ilite (30-25%), esmectite (≈15%), caulinite (≈8%) e carbonatos (3-6%). A diferença é óbvia quando comparado com amostras de Dinamarca, Noruega e Polónia, que apresentam maior teores em carbonato (12-29%) e feldspato (9-12%).

Esta diferença na composição entre os dois grupos de misturas argilosas explorada foi bem expressa no comportamento tecnológico por uma melhor expansibilidade da Dinamarca, Noruega e materiais Polónia (atingir 101% a 1150°C) em comparação com as argilas de Avelar (principalmente de 47-70% em 1180° C). Os melhores resultados foram obtidos pela adição de uma percentagem de 6% de carbonato de cálcio. O efeito imediato foi um aumento na expansão (80%) e absorção de água (55,3%) e redução da densidade aparente (0,3g/cm<sup>3</sup>).





**Keywords**

Portuguese clays, Lightweight aggregates, fusibility, carbonate addition.

**Abstract**

This study focused on the characterization of clayey materials used in lightweight aggregates production in the portuguese plant of Saint-Gobain group. The main concern is to solve the problem of fusibility that inhibited the expansion of these raw materials when fired. The introduction of variable percentages of calcium carbonate in formulations (2, 4, 6, 10, 20%) was put forward as solution and developed in this work. The samples were subject of full characterization using chemical analysis (XRF), particle size analysis and thermal analysis. For comparison, mixtures from other LWA productions (in Norway, Denmark and Poland) were also studied.

The six tested Portuguese clay mixtures showed similar compositions mainly dominated by quartz (34-25%), illite (30-25%), smectite ( $\approx$ 15%), kaolinite ( $\approx$ 8%) and carbonates (3-6%). The difference is obvious when compared to samples from Denmark, Norway and Poland which show higher carbonate (12-29%) and feldspar (9-12%) contents.

This difference in composition between the two groups of exploited clayey mixtures was well expressed in the technological behavior by a better expansibility of Denmark, Norway and Poland materials (achieving 101% at 1150°C) in comparison to the Portuguese clays (mainly 47-70% to at 1180°C). Best results were obtained by addition of 6% percentages of calcium carbonate. The immediate effect was an increasing in expansion (80%) and water absorption (55.3%), and reduction of the apparent density ( $0.3 \text{ g/cm}^3$ ).

## Índice geral

Índice de tabelas .....	xiii
Índice de figuras .....	xiv
<b>Introdução</b> .....	<b>3</b>
1. Generalidades .....	8
1.1. Classificação dos minerais argilosos .....	9
<b>1.2. Minerais argilosos</b> .....	<b>11</b>
<b>1.3. Minerais acessórios</b> .....	<b>16</b>
1.4. Propriedades das argilas .....	19
<b>1.5. Analogia com os processos de monoporosa</b> .....	<b>29</b>
1.6. Empresa e processo de fabrico .....	30
<b>1.7. Agregados leves</b> .....	<b>36</b>
2. Materiais e métodos analíticos .....	40
2.1.1. <b>Fluorescência de raio x (FRX)</b> .....	<b>40</b>
<b>2.2. Análise mineralógica</b> .....	<b>41</b>
2.2.1. <b>Difracção de raio X</b> .....	<b>41</b>
2.2.2. <b>Difracção de raio X - Agregados orientados</b> .....	<b>43</b>
<b>2.3. Análise térmica</b> .....	<b>44</b>
2.3.1. <b>Análise térmica diferencial e gravimétrica</b> .....	<b>44</b>
2.3.2. <b>Análise térmica dilatométrica</b> .....	<b>45</b>
<b>2.4. Análise granulométrica</b> .....	<b>45</b>
2.4.1. <b>Sedigraph</b> .....	<b>45</b>
2.4.2. <b>Granulometria via húmida</b> .....	<b>46</b>
<b>2.5. Análise física</b> .....	<b>47</b>
2.5.1. <b>Plasticidade</b> .....	<b>47</b>
2.5.2. <b>Expansibilidade</b> .....	<b>48</b>
2.5.3. <b>Densidade aparente</b> .....	<b>49</b>
2.5.4. <b>Absorção de água</b> .....	<b>50</b>
2.5.5. <b>Análise morfológica e microestrutural</b> .....	<b>51</b>
3. Caracterização das matérias-primas .....	54
3.1. Matérias-primas de Avelar .....	55
3.1.1. Análise mineralógica .....	55
3.1.2. Análise química .....	59
3.1.3. Análise granulométrica .....	60

3.1.4.	Análise térmica.....	61
3.2.	Amostras de produção de Avelar .....	68
3.2.1.	Análise mineralógica.....	68
3.2.2.	Análise química.....	76
3.2.3.	Análise granulométrica .....	77
3.2.4.	Análise térmica.....	79
3.3.	Amostras da produção Saint-Gobain.....	83
3.3.1.	Análise mineralógica.....	83
3.3.2.	Análise química.....	91
3.3.3.	Análise granulométrica .....	92
3.3.4.	Análise térmica.....	94
<b>4.</b>	<b>Testes de expansão .....</b>	<b>100</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusões e trabalhos futuros .....</b>	<b>114</b>
	Referências bibliográficas .....	118

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Comportamento dos diferentes minerais argilosos. ....	43
Tabela 2 - Análise mineralógica das matérias-primas de Avelar. ....	55
Tabela 3 - Análise química das matérias-primas de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso). ....	60
Tabela 4 - Análise mineralógica das amostras da produção de Avelar. ....	69
Tabela 5 - Análise química das amostras de produção de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso) ....	77
Tabela 6 - Análise mineralógica das amostras de produção SG. ....	84
Tabela 7 - Análise química das matérias-primas de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso). ....	92
Tabela 8 - Valores de expansibilidade para as formulações testadas nas matérias-primas de Avelar em função das diferentes temperaturas. ....	102
Tabela 9 - Valores de expansibilidade para as amostras de produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 em função das diferentes temperaturas. ....	102
Tabela 10 - Valores de expansibilidade para as amostras de produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 para a temperatura de 1190°C. ....	103
Tabela 11 - Valores de densidade aparente para as amostras da produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 para a temperatura de 1190°C. ....	103
Tabela 12 - Valores da absorção de água em percentagem para as amostras da produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2. ....	104
Tabela 13 - Valores da expansibilidade, em percentagem, para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P. ....	105
Tabela 14 - Valores da densidade aparente, $D_a$ , para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P. ....	105
Tabela 15 - Valores da absorção de água, em percentagem, para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P. ....	106
Tabela 16 - Ilustração das diferentes temperaturas e composições utilizadas para testes de expansão. ....	107
Tabela 17 - Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 com os aditivos CC e Fd em função das diferentes temperaturas. ....	108
Tabela 18 - Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 com os aditivos CC e Fd em função das diferentes temperaturas. ....	109
Tabela 19 - Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura. ....	109
Tabela 20 - Valores de densidade aparente para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura. ....	109
Tabela 21 - Valores de absorção de água para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura. ....	110
Tabela 22 - Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C. ....	110
Tabela 23 - Valores de densidade aparente para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C. ....	111
Tabela 24 - Valores da absorção de água, em percentagem, para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C. ....	111

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Ilustração de uma amostra do produto final com excessiva fusibilidade e interior de forno rotativo.	4
<b>Figura 2</b> -Classificação dos filossilicatos (Bailey, 1980).	9
Figura 3 - Componentes básicos estruturais dos minerais argilosos.	10
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura da caulinite adaptação (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).	11
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática da estrutura da illite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).	12
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura do grupo da montmorilonite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).	13
Figura 7 -Representação esquemática da estrutura da pirofilite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).	14
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura da clorite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).	15
Figura 9 – Diagramas ternários: a) Plagioclases e feldspatos alcalinos de alta temperatura (Deer e al., 1963); b) Extensão da solução sólida no sistema Or-Ab-Na a $P_{\text{água}}=1\text{kbar}$ (Ribbe, 1975).	17
Figura 10 – Classificação mineralógica geral das rochas carbonatadas (Velho, 2005).	18
Figura 11 - Diagrama ternário de Riley.	23
Figura 12 - Ilustração de um agregado leve (e estrutura celular) produzido na unidade industrial de Avelar ( <a href="http://www.weber.com.pt/">http://www.weber.com.pt/</a> ).	31
Figura 13 - Processo de fabrico de agregados leves ( <a href="http://www.weber.com.pt/">http://www.weber.com.pt/</a> ).	31
Figura 14 – Ilustração da extracção (Rascoia), armazenamento e envelhecimento em Avelar.	32
Figura 15 – Ilustração de laminador para tratamento mecânico da argila.	33
Figura 16 - Forno rotativo da Unidade industrial de Avelar.	34
Figura 17 – Ilustração de formas de expedição do produto.	35
Figura 18 – Ilustração de produtos que a empresa comercializa e suas aplicações.	37
Figura 19 - Equipamento e princípio físico de fluorescência.	40
Figura 20 - Difraccção de raio X segundo a lei de Bragg.	41
Figura 21 – Equipamento e princípio de funcionamento de um difractorómetro.	42
Figura 22 - Equipamento para análise TD/TG.	44
Figura 23 - Serie de peneiros utilizados para a fracção superior a $63\mu\text{m}$ .	46
Figura 24 - Diagrama ilustrativo dos limites de consistência.	48
Figura 25 - Ilustração de agregado e escolha dos diâmetros para cálculo da expansibilidade.	49
Figura 26 – Ilustração do aparato e princípio físico do microscópio óptico para a análise microestrutural.	51
Figura 27 - Difractogramas de RX da amostra Rascoia para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada, $300^{\circ}\text{C}$ e $500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) e b)Amostra total. Sm:Esmectite, I:Illite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz:Quartzo, Pl:Plagioclase, Fk:Feldspato potássico, Hm:Hematite, m-m:magnetite-maghemite.	56
<b>Figura 28</b> - Difractogramas de RX da amostra Sorgila para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada, $300^{\circ}\text{C}$ e $500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) e b)Amostra total. Sm:Esmectite, I:Illite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz:Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-maghemite.	57
<b>Figura 29</b> - Difractogramas de RX da amostra Caulino para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada, $300^{\circ}\text{C}$ e $500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) e b)Amostra total. Sm:Esmectite, I:Illite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz:Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Dl:Dolomite, Anf:Anfibolas, Hm:Hematite, m-m:magnetite-maghemite.	58
Figura 30 - Análise granulométrica das matérias-primas da produção de Avelar, R: Rascoia, S: Sorgila e C: Caulino.	61
Figura 31 - Análise TD-TG da argila R: Rascoia.	62
Figura 32 - Análise dilatométrica da argila Rascoia.	63
Figura 33 - Análise TD-TG da argila S: Sorgila.	65
Figura 34 - Análise dilatometria das matérias-primas da produção de Avelar. S: Sorgila.	65
Figura 35 - Análise ATD-TG da areia caulinitica.	67
Figura 36 - Análise dilatometria da areia caulinitica.	67
Figura 37 - Difractogramas de RX da amostra G1 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada, $500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) e b) Amostra total. I:Illite, Sm:Esmectite, Cl:Clorite, Kao:Caulinite, Fil:Filossilicatos, Qz:Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.	70
Figura 38 - Difractogramas de RX da amostra G2 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e $500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite, I:Illite, Kao:Caulinite, Cl: Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz:	

Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	71
Figura 39 - Difractogramas de RX da amostra G3 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	72
Figura 40 - Difractogramas de RX da amostra G4 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	73
Figura 41 - Difractogramas de RX da amostra B1 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	74
Figura 42 - Difractogramas de RX da amostra B2 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Fd:Feldspato potássico, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	75
Figura 43 - Distribuição granulométrica das amostras de produção de Avelar: a) G1; b) G3; c) B1; d) B2; e) G1 e B1 e f) G3 e B2. ....	78
Figura 44 - Análise ATD/TG da amostra da produção de Avelar, G1. ....	80
Figura 45 - Análise dilatométrica da amostra da produção de Avelar, G1. ....	80
Figura 46 - Análise ATD/TG da amostra da produção de Avelar B1. ....	82
Figura 47 - Análise dilatométrica da amostra da produção de Avelar B1. ....	82
Figura 48 - Difractogramas de RX da amostra N1 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fd:Feldspato, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	85
Figura 49 - Difractogramas de RX da amostra N2 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	86
Figura 50 - Difractogramas de RX da amostra N3 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	87
Figura 51 - Difractogramas de RX da amostra N4 para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	88
Figura 52 - Difractogramas de RX da amostra D para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fd:Feldspato potássico, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	89
Figura 53 - Difractogramas de RX da amostra P para a)Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b)Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite. ....	90
Figura 54 - Análise granulométrica das amostras da produção SG: a) Noruega (N); b) Dinamarca (D); c) Polónia (P) e d) comparação entre N, D e P. ....	93
Figura 55 - Análise TD/TG das amostras da produção SG. ....	94
Figura 56 - Análise dilatométrica da amostra da produção do grupo SG; N: Noruega. ....	95
Figura 57 - Análise TD/TG das amostras da produção SG. ....	96
Figura 58 - Análise dilatométrica da amostra de produção do grupo SG; D: Dinamarca. ....	96
Figura 59 - Análise TD/TG da amostra de produção SG; P: Polónia. ....	98
Figura 60 - Análise dilatométrica da amostra de produção do grupo SG; P: Polónia. ....	98
Figura 61 - Conjunto de fornos utilizados para testes de expansão. ....	100
<b>Figura 62</b> - Esquematização do conjunto de etapas realizadas no estudo. ....	101
Figura 63 - Comparação da morfologia entre agregados obtidos na unidade industrial e laboratório. ....	103
Figura 64 - Ilustração dos agregados leves das amostras da produção de Avelar, obtidas laboratorialmente, após teste de expansão. ....	104
Figura 65 - Ilustração dos agregados leves após teste de expansão. ....	106
Figura 66 - Ilustração dos agregados obtidos para as formulações: B2Ca, B4Ca, B6Ca, B10Ca e B20Ca após teste de expansão. ....	111
Figura 67 - Ilustração da microestrutura interna das amostras: a) agregado obtido industrialmente e b) amostra B10C. ....	112



## **INTRODUÇÃO**

---



## Introdução

O trabalho apresentado foi resultado de uma colaboração entre a Universidade de Aveiro e a empresa Saint-Gobain Weber Portugal S.A. (Unidade industrial de Avelar). Foram cedidas pelo grupo amostras da produção de diferentes unidades fabris que estão localizadas em diferentes países.

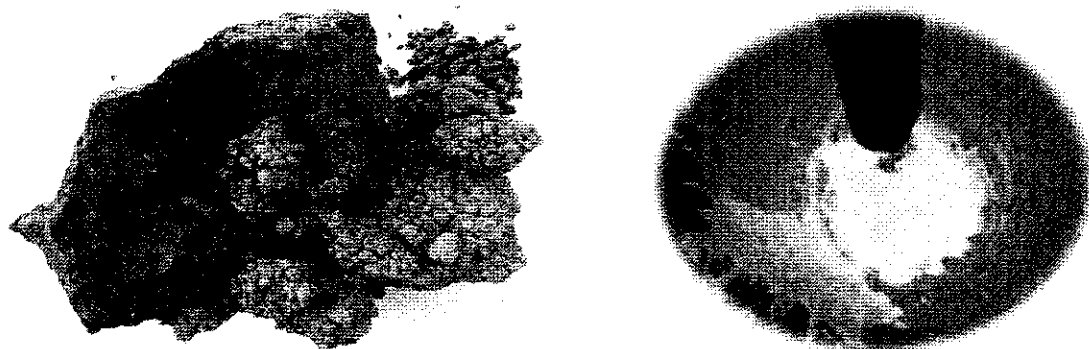
A obtenção de um produto final em engenharia resulta de uma manipulação cuidada de três principais factores que actuam em interdependência: matérias-primas, processamento e propriedades finais do produto. Quando surgem variações num destes factores o ciclo apresentado fica comprometido. Para exercer um controlo adequado sobre o processo produtivo cerâmico, de forma a garantir a constância e reprodutibilidade das características do produto final, é necessário, antes de tudo, conhecer a composição química e a estrutura cristalina dos minerais presentes nas matérias-primas utilizadas (Smith, 1998).

As matérias-primas para a fabricação de agregados leves são argilas designadas por argilas comuns e são extraídas em barreiros normalmente próximos das unidades industriais. Assim, à medida que as argilas são exploradas nos barreiros estas podem apresentar ligeiras diferenças de composição química e mineralógica sendo muitas vezes loteadas como acção preventiva em caso de quebra na produção. Como neste tipo de indústria não existe, em geral, uma caracterização extensiva das matérias-primas na etapa de mistura, alterações de ordem química/mineralógica ou outras podem comprometer as etapas seguintes (Fonseca, 2000; Gomes, 2002). Devido a diversas variações que ocorrem nas matérias-primas ou pela necessidade de adicionar espécies minerais que favoreçam formulações com condições potenciais de expansão são adicionados aditivos, de modo, a controlar e ajustar ao ciclo térmico é recorrente a utilização de aditivos como: óleos usados, fuel e glicerinas com o objectivo de aumentar o poder calorífico, plasticidade e auxiliar a libertação de gases temporária. Além disso, os produtos da decomposição ( $\text{CO}_2$ ) destes aditivos favorecem atmosferas redutoras responsáveis pelo desenvolvimento do “coração negro”. Podem ser adicionados outros aditivos como areias caulínicas, carbonatos, feldspatos ou óxidos secundários estabilizadores para o ajuste de composições potenciais de expansão (Fakhfakh, 2006; Chandra, 2002).

A unidade industrial de argila expandida localizada em Avelar, distrito de Leiria tem se confrontado com problemas em algumas das formulações que comercializa. Não

## Introdução

tendo alterado nenhuma variável no processo verifica que existe, por causa desconhecida, um excesso de fusibilidade (fig.1) na parte final do processo tendo como consequência uma colagem dos agregados produzidos entre si e as paredes do forno.



**Figura 1** - Ilustração de uma amostra do produto final com excessiva fusibilidade e interior de forno rotativo.

Nos últimos anos têm existido uma intensa colaboração, entre a Universidade de Aveiro e a empresa Saint-Gobain, particularmente com a unidade fabril de Avelar, no sentido de encontrar melhores soluções a fim de melhorar o processo de fabrico. Além disso, como a empresa pertence a um grupo multinacional, a resolução deste problema permitiu a troca de informações e amostras de produção relativamente a outras unidades industriais do mesmo grupo.

Este trabalho teve como objectivo inicial a caracterização total das amostras de argilas em separado, amostras de produção da unidade de Avelar e das diferentes amostras do grupo, de forma, a comparar características que promovessem a resolução do problema e utilizando estas, tentando mimitizar um agregado idêntico.

Foi ainda estudado o efeito da introdução de quantidades de carbonato de cálcio, em novas formulações próximas das amostras da produção da Dinamarca e Polónia, visto que são utilizadas quantidades consideráveis deste carbonato nas formulações, registando-se por dilatométrica um patamar relativamente longo que permite a paragem dos processos de retracção sendo os gases resultantes destas reacções aprisionados a essas temperaturas na massa parcialmente fundida. Esta adição é resultado de uma tentativa de explorar o efeito que ocorre em processos de monoporosa sendo imperioso utilizar óxido de cálcio para garantir este efeito.

Por último é apresentado o plano sumário de estudos neste trabalho:

## Introdução

No capítulo I – Generalidades; será apresentado as principais propriedades e aplicações relativamente às argilas e agregados produzidos bem como informações sobre a empresa. No capítulo II - Materiais e métodos analíticos; é apresentado as técnicas correspondentes às diferentes análises e descrição das condições e princípios de funcionamento utilizados nas etapas de caracterização das argilas e beneficiação dos agregados produzidos. No capítulo III – Caracterização das matérias-primas; serão apresentados em três grupos distintos: matérias-primas de Avelar, Amostras de produção de Avelar e Amostras de produção Saint-Gobain, os dados relativos às diferentes análises e respectiva discussão. No capítulo IV – Testes de expansão; é apresentado a descrição temporal do conjunto de etapas necessárias à obtenção de agregados leves e resultados referentes à etapa de beneficiação dos agregados. O capítulo V – Conclusões; é apresentado as principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.



**Capítulo I**

---

**GENERALIDADES**

## 1. Generalidades

A argila é um produto natural terroso que apresenta normalmente comportamento plástico, constituído por componentes de grão muito fino e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos, os quais são essencialmente filossilicatos compostos basicamente por sílica, alumina e água. Apresentam uma componente inorgânica, no qual os chamados minerais argilosos têm uma representação essencial e uma componente orgânica, na qual certos compostos orgânicos formam a chamada matéria orgânica, tendo presente também os chamados minerais não argilosos (Weaver, 1973).

A exploração mundial de argilas comuns ronda os 200 milhões de tonelada/ano constituindo por isso, um recurso muito importante dada a indispensabilidade dos produtos com elas fabricados. Os produtos fabricados com argilas comuns têm como principal aplicação a olaria e a cerâmica estrutural ou de construção sendo dos materiais mais antigos produzidos pelo homem (Gomes, 2002).

As argilas que são utilizadas na produção de agregados leves designam-se por argilas comuns. São exemplos aos trabalhos realizados por Pinto (2005), Biscaia (2010) e Pereira (2006). Estas argilas caracterizam-se por terem maior complexidade e variabilidade em termos composicionais do que as argilas especiais e, por isso, são utilizadas em aplicações menos nobres e conseqüentemente, em termos económicos têm valores unitários mais baixos. Os depósitos de argila comum, de natureza sedimentar, têm em regra, hábito tabular.

De um modo geral podemos classificar as matérias-primas cerâmicas em materiais argilosos ou plásticos, fundentes e inertes (Fonseca, 2000). Assim, o componente plástico é o que assegura a trabalhabilidade ao conjunto, permitindo a conformação após a adição da quantidade adequada de água. Esta propriedade é resultado da pequena dimensão e forma achatada dos filossilicatos, que constituem os argilominerais mais comuns (Murray, 2007). O material fundente permite uma fusão total ou parcial a temperaturas relativamente mais baixas em comparação com os restantes componentes. No arrefecimento forma-se um vidro que "liga" os grãos que compõem a estrutura do material, assegurando adequada resistência mecânica. Os inertes são os materiais menos alterados pela acção do calor de

cozedura, atrasando a consolidação estrutural mas garantindo solidez estrutural antes da cozedura e facilitando a libertação de água durante a secagem (Fonseca, 2000).

As argilas mais convenientes para o fabrico de agregados leves devem possuir uma composição química próxima da seguinte proporção: 25%  $Al_2O_3$ ; 7-8%  $Fe_2O_3$ ; 1-3% de carbonatos ou sulfatos; devendo conter um pouco de matéria orgânica.

Em Portugal, entre outras, as argilas do Triássico Superior-Jurássico Inferior têm características apropriadas para serem utilizadas para o fabrico de agregados leves (Gomes, 2002).

### 1.1. Classificação dos minerais argilosos

Os filossilicatos constituem o grupo estrutural mais comum nos materiais argilosos. Os filossilicatos (fig.2) são classificados em grupos cuja designação traduz o nome dos minerais mais comuns que a eles pertencem.

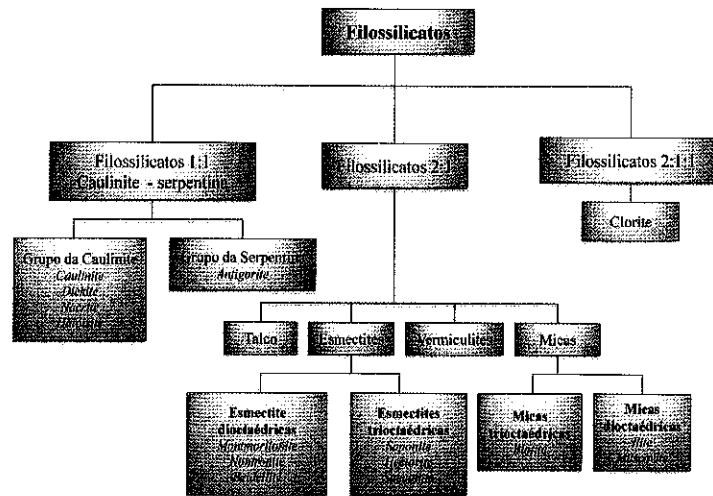
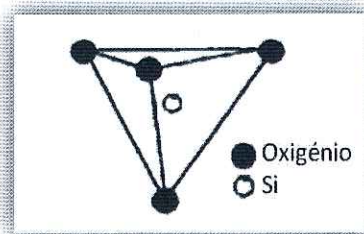


Figura 2 -Classificação dos filossilicatos (Bailey, 1980).

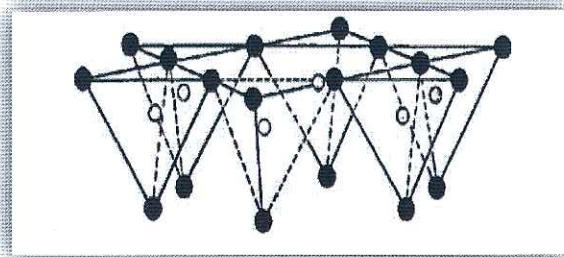
Os componentes básicos estruturais dos minerais argilosos, por ordem crescente de complexidade, são os seguintes: iões, planos estruturais, folhas estruturais, camadas estruturais e unidade estrutural. As folhas estruturais (fig. 3) são agrupamentos de átomos distribuídos por vários planos atómicos, átomos que constituem configurações poliédricas, tetraedros ou octaedros. As folhas estruturais tetraédricas têm composição geral  $T_2O_5$ , onde

T representa o catião tetraédrico. O catião tetraédrico, geralmente é o Si podendo ser parcialmente substituído por Al e Fe, ocupando o centro do tetraedro e os vértices são ocupados por oxigénios. Cada tetraedro liga-se a tetraedros adjacentes. Nas folhas estruturais octaédricas, os octaedros estão ligados lateralmente entre si, sendo o centro ocupado por um ião octaédrico, estando os seis vértices do octaedros ocupados por oxigénios e/ou hidroxilos (Gomes, 1986).

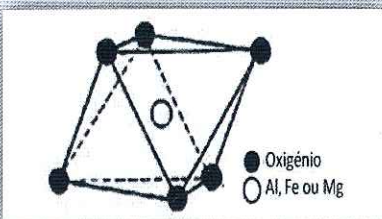
*Coordenação tetraédrica*



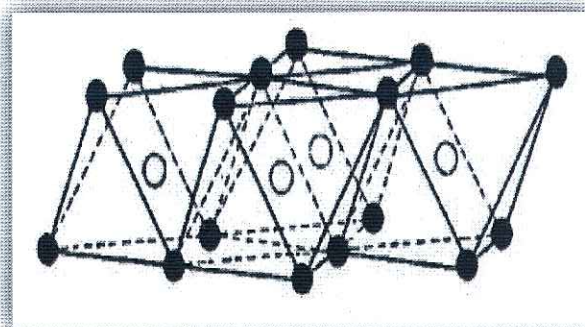
*Folhas estruturais tetraédricas*



*Coordenação octaédrica*



*Folhas estruturais octaédricas*



**Figura 3** - Componentes básicos estruturais dos minerais argilosos.

Esta classificação é essencialmente baseada no número e natureza de folhas estruturais, que compõem a unidade estrutural, que determina os três tipos estruturais básicos ( $T:O$  ou 1:1,  $T:O:T$  ou 2:1 e  $T:O:T:O$  ou 2:1:1) dos minerais argilosos agrupando assim, dentro de cada um destes grupos, uma nova distinção de acordo com a natureza dos catiões que ocupam o centro dos octaedros ou mesmo o espaço das intercamadas. Quando ocorre empilhamento alternado de camadas de diferentes minerais podem formar-se os minerais designados por interestratificados.



As argilas íliticas, podendo conter associados outros minerais argilosos tais como: montmorilonite, caulinite, vermiculite, clorite e interestratificados assim como minerais não argilosos como por exemplo carbonatos, sulfatos e óxidos/hidróxidos de ferro, são as mais utilizadas para a produção de agregados leves.

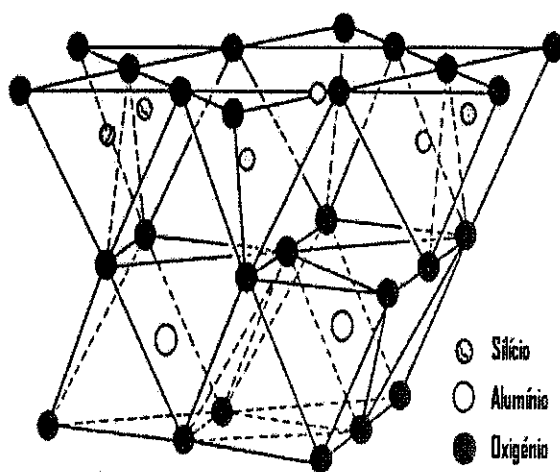
A ilite e a montmorilonite destacam-se pela sua abundância e, por isso, é frequente a sua presença nas argilas de maior utilização industrial (Gomes, 2002).

## 1.2 Minerais argilosos

### *Tipo estrutural 1:1 (T: O)*

#### *Caulinite*

O modelo estrutural da caulinite (fig. 4), principal espécie mineral do grupo caulino - serpentina é constituída pela associação ou empilhamento de uma folha tetraédrica de sílica,  $\text{SiO}_2$ , e de uma folha octaédrica de composição próxima da gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , onde a fórmula estrutural correspondente à célula unitária é  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . O espaçamento entre camadas estruturais consecutivas é de  $10\text{Å}$ . A fórmula racional é  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Em média, num cristal de caulinite, dependendo da ordem estrutural entra 40-50 camadas estruturais. O hábito dos cristais da caulinite é tabular ou lamelar, muitas vezes pseudo-hexagonal.



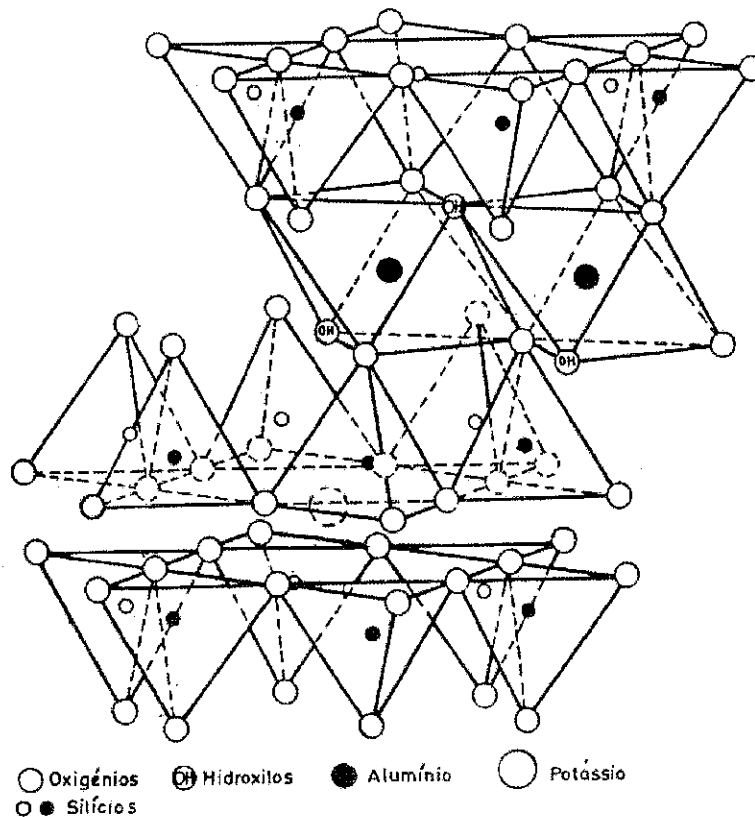
**Figura 4** - Representação esquemática da estrutura da caulinite adaptação (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).

**Tipo estrutural 2:1 (T:O:T)**

**Ilite**

Os minerais do grupo da ilite (fig.5) pertencem ao grupo estrutural 2:1, tal modelo compreende duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica em relação à qual o ião coordenado pode ser  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$ . Na folha tetraédrica  $\frac{1}{4}$  do  $Si^{4+}$  é substituído por  $Al^{3+}$ . Encontram-se iões  $K^+$  e/ou  $Na^+$  entre folhas tetraédricas de camadas adjacentes.

Em termos morfológicos apresentam lamelas de forma alongada e bordos geralmente irregulares, com diâmetros que normalmente se situam entre 0,1-2  $\mu m$ . O espaçamento entre camadas estruturais consecutivas é de  $10\text{\AA}$  e as camadas estão ligadas umas às outras, em regra, por iões  $K^+$ . A fórmula química da ilite difere da mica por apresentar menos potássio e mais água.

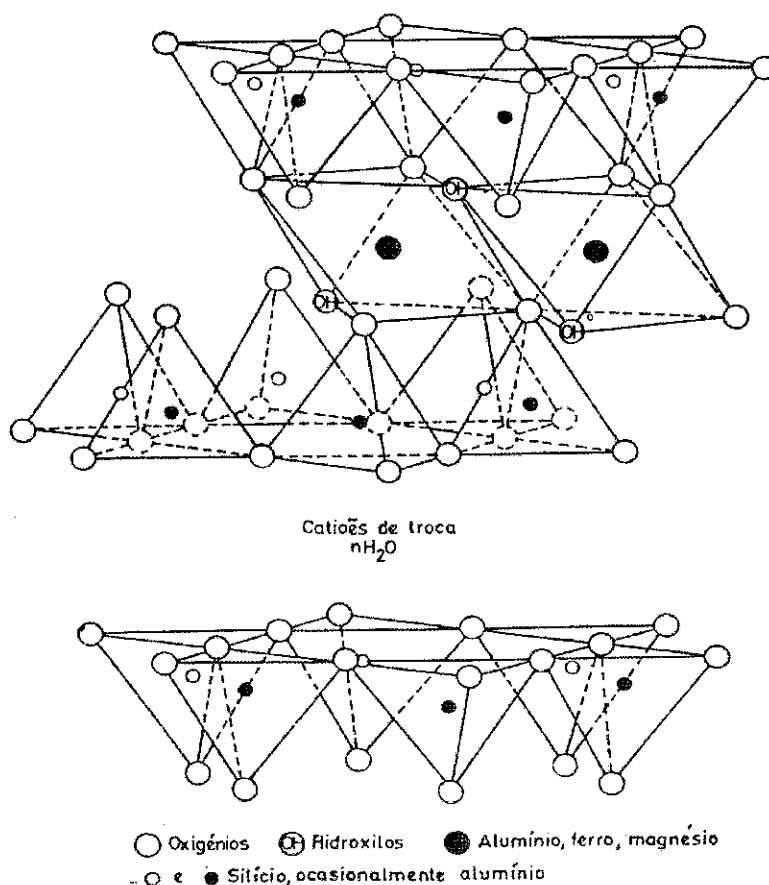


**Figura 5** - Representação esquemática da estrutura da ilite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).

*Esmectite*

As esmectites compreendem várias espécies distribuídas por dois subgrupos, um dioctaédrico ao qual pertence a montmorilonite e outro trioctaédrico. A estrutura das esmectites (fig.6) é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica em que o catião coordenado é normalmente o  $Al^{3+}$  ou o  $Mg^{2+}$ . Os cristais de montmorilonite são de dimensões muito reduzidas (dimensão média 0,15  $\mu m$ ) e tem espessura muito mais fina que a ilite e caulinite e limites muito irregulares.

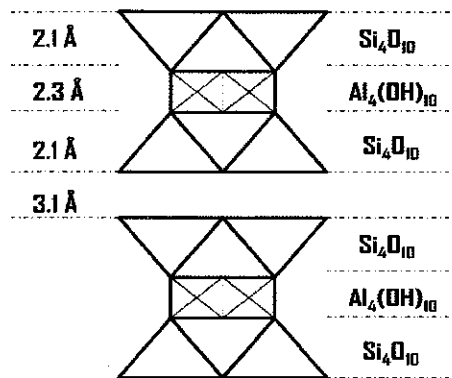
Entre as camadas estruturais existem moléculas de água com arranjos orientados e regulares. A ligação entre camadas é devida a forças de Van der Waals. A ligação fraca entre as camadas estruturais, a natureza e o grau de substituição tornam fácil a clivagem em meio líquido dos pequenos cristais de montmorilonite. O espaçamento entre camadas estruturais adjacentes pode pois variar de 10 a 17,5 Å.



**Figura 6** - Representação esquemática da estrutura do grupo da montmorilonite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999)

**Pirofilite**

A espécie mineral pirofilite (fig. 7),  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , pertence ao grupo pirofilite – talco sendo este grupo caracterizado pela ausência de substituição atômica isomórfica, e por isso, muito estáveis, em termos estruturais e químicos. A estrutura é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica em que o catião coordenado é normalmente o  $Al^{3+}$ . Apresenta uma estrutura caracterizada por possuir simetria monoclínica. O espaçamento basal é 9,6Å. Quer a pirofilite quer o talco, são minerais que são relativamente raros em argilas e resultam de processos hidrotermais ou epimetamórficos.

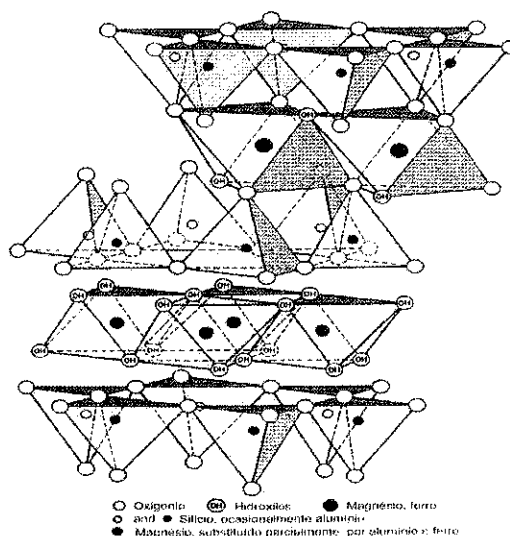


**Figura 7** -Representação esquemática da estrutura da pirofilite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).

**Tipo estrutural 2:1:1 (T:O:T:O)**

**Clorite**

A estrutura da clorite argilosa (fig. 8), em termos gerais, difere da estrutura das micas trioctaédricas porque entre as camadas estruturais com folhas  $Te:Oc:Te$  existe uma outra folha  $Oc$  na qual o catião coordenados é normalmente  $Mg^{2+}$  mas, podendo ser também  $Fe^{2+}$  ou  $Al^{3+}$  e , menos frequentemente,  $Li^+$ . A maior parte das clorites são trioctaédricas mas, algum são di-trioctaédricas e, outras embora raras podem ser dioctaédricas. O espaçamento basal é pouco superior a 14Å. A ligação entre as camadas estruturais adjacentes faz-se por iões hidratados, Mg, Al, Fe ou Li.



**Figura 8** - Representação esquemática da estrutura da clorite (Grim, 1968; Klein & Hurlbut, 1999).

### *Grupo dos interestratificados*

Este grupo compreende modelos estruturais variados constituídos por empilhamentos não homogêneos de camadas estruturais características de duas ou mais espécies de minerais argilosos pertencentes a grupos distintos.

Quando os empilhamentos são regulares, isto é, apresentam determinada periodicidade de repetição da unidade estrutural a composição dos interestratificados é facilmente determinável por difração de RX, complementada com tratamentos térmicos e químicos adequados. Estas estruturas têm organização periódica própria das espécies minerais reais e, portanto, são designadas por nomes específicos, tais como: rectorite (moscovite-montmorilonite) ou corrensite (clorite-esmectite). No caso de os empilhamentos serem irregulares ou aleatórios a identificação e também a quantificação das participações individuais torna-se bastante mais difícil. É representado seguidamente, de forma esquemática, a organização estrutural de interestratificados regulares e irregulares constituídos com dois tipos de camadas estruturais básicas por A e B.

*Interestratificados regular: ABABAB.....ou AABAAB..*

*Interestratificados irregular: AABABBAAABAABA.....*

### 1.3. Minerais acessórios

#### *Quartzo*

O quartzo representa cerca de 12% do volume estimado dos minerais comuns da crosta terrestre (Ronov e Yaroshevsky, 1969).

O quartzo é composto por  $\text{SiO}_2$  e pertence aos tectosilicatos. Estas estruturas apresentam tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que se ligam de modo a formar anéis. Cada oxigénio de um tetraedro está ligado ao oxigénio do tetraedro vizinho, de tal modo que as ligações Si – O – Si que ligam os tetraedros vizinhos não formam linhas rectas, apresentando deformações de modo a produzirem cadeias em espiral, ligadas entre si por átomos de silício que lhe são comuns. Para além do quartzo, a sílica apresenta mais dois polimorfos a tridimite e cristobalite. O quartzo tem dureza relativamente elevada, grau 7 na escala de Mohs. A enorme abundância deve-se à sua estabilidade química, à pressão e temperatura normal, à elevada resistência mecânica e à relativa insolubilidade.

O quartzo é o terceiro componente mais importante na indústria cerâmica, a seguir as argilas e feldspatos. Actua como carga e como agente refractário (Velho, 2005). A sílica tem um elevado ponto de fusão sendo o componente refractário dos cerâmicos tradicionais (Smith, 1998).

Fakhfakh (2007) estudou o efeito de adição de areia na produção de agregados leves e verificou que a adição de 15% de areia de sílica (<250 $\mu\text{m}$ ) nas matérias-primas melhora alguns pré-tratamentos necessários e potencia as propriedades de expansão para alguns agregados.

#### *Feldspatos*

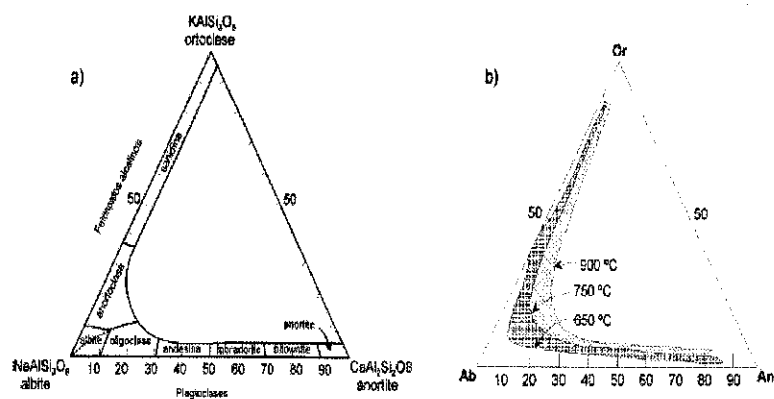
Os feldspatos representam cerca de metade do volume estimado dos minerais comuns presentes na crosta terrestre. As plagioclases cifram-se em 39% e os feldspatos alcalinos em 12% (Ronov & Yaroshevsky, 1969).

Os feldspatos, quimicamente, são aluminossilicatos de sódio, potássio, cálcio e mais raramente bário. Estruturalmente pertencem ao grupo dos tectosilicatos, sendo constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , onde  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{2}$  dos átomos de silício podem ser substituídos por átomos de alumínio e todos os oxigénios de um tetraedro

estão ligados ao oxigénio dos tetraedros vizinhos. A deficiência de carga eléctrica, devido a esta substituição atómica isomórfica é compensada pela introdução de átomos de sódio, potássio, cálcio em espaços existentes entre as cadeias de  $\text{SiO}_4$ . O silício e o alumínio tem coordenação 4 enquanto o sódio, potássio, cálcio tem coordenação 8.

Os fundentes são matérias-primas que concorrem decisivamente para a formação de um vidro em produtos cozidos, o qual, cimentado com outros componentes, é o principal responsável pela sua baixa porosidade e, até certo ponto, elevada resistência mecânica. Nos fundentes a formação de tal vidro a baixas temperaturas de cozedura permite poupar energia durante o processo de cozedura. Os fundentes funcionam, durante a secagem, como desengordurantes. Os materiais cerâmicos que se sintetizam na presença de uma fase líquida necessitam de matérias-primas que provocam a temperaturas tão baixas quanto possível (Lucas, 1991).

Os feldspatos pertencem à solução sólida representados pelo sistema ternário  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Os extremos deste triângulo são designados respectivamente por feldspato potássico (Or – Ortoclase), feldspato sódico (Ab – Albite) e feldspato cálcico (An – Anortite). Os feldspatos que possuem composição química entre variedade sódica (Albite) e potássica (Ortoclase) são designados por feldspatos alcalinos ou sódico-potássicos, enquanto os que possuem composição química entre a anortite (variedade cálcica) e a albite (variedade sódica) são designados feldspatos calco-sódicos ou plagioclases (fig.9a)



**Figura 9** – Diagramas ternários: a) Plagioclases e feldspatos alcalinos de alta temperatura (Deer e al., 1963); b) Extensão da solução sólida no sistema Or-Ab-Na a  $P_{\text{água}}=1\text{kbar}$ (Ribbe, 1975).

As plagioclases cálcicas fundem a temperaturas elevadas (1400-1500°C) e, por este facto, e também por terem associados minerais penalizantes portadores de ferro e titânio são excluídos em diversas aplicações como fundentes na indústria cerâmica. Os feldspatos sódicos actuam como fluxo de forma mais eficaz que os feldspatos potássicos. As temperaturas de fusão normalmente consideradas para FK e FNa são próximas de 1150 e 1118°C, respectivamente. O FK origina vidros de maior viscosidade e maior resistência mecânica que FNa. O FK reduz a contracção térmica, enquanto o FNa a expansão térmica. O FK funde incongruente, isto é, funde gradualmente durante um amplo intervalo de temperaturas. Este facto propicia que se liberte a fase gasosa. O FNa funde mais rapidamente, podendo levar à sobrecozedura e à deformação do corpo cerâmico, causada pela retenção da fase gasosa, que não tem tempo de se libertar, provocando o aumento de porosidade.

### Carbonatos

Os carbonatos de cálcio e magnésio provêm de rochas sedimentares e metamórficas de composição carbonatada, como calcário, dolomite e mármore. O calcário é destas a rocha mais importante devido à versatilidade em termos de aplicações e também pela importância das suas reservas. Existem diversas variedades de calcários segundo a idade, o meio de deposição e transformações físico-químicas. Estes factores são de extrema importância pois influenciam e condicionam a qualidade dos calcários.

Os calcários raramente contêm mais de 95% de  $\text{CaCO}_3$ , sendo constituídos essencialmente por calcite, aragonite e como acessórios vários outros constituintes que entram na composição das rochas carbonatadas, como a dolomite (calcário dolomítico), entre outros (fig.10).

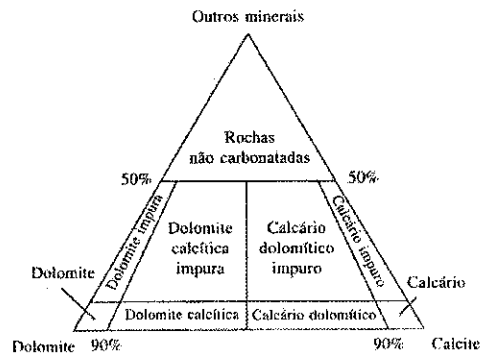


Figura 10 – Classificação mineralógica geral das rochas carbonatadas (Velho, 2005).



Normalmente, a exploração de calcários é feita a céu aberto, em pedreiras sendo aplicados maioritariamente quer na produção de agregado, quer no fabrico de cimento (Velho, 2005).

Vários investigadores têm estudado as transformações mineralógicas de argilas ricas em cálcio sinterizadas em comparação com argilas pobres em cálcio (Peters e Iberg, 1978; Duminuco et al., 1998; Riccardi et al., 1999, Cultrone et al., 2001; Jordán et al., 2001; Traoré et al., 2003; Trindade et al., 2009). Tipicamente, as novas fases formadas são gehlenita, wollastonite e anortita formada a partir de composições iniciais constituídas por 50% SiO<sub>2</sub>, 15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10%CaO.

### **1.4. Propriedades das argilas**

#### *Plasticidade*

A plasticidade é a capacidade de um dado material ser deformado sem rotura por acção de uma força e de reter a deformação alcançada quando for retirada a força aplicada.

As massas ou pastas de argila evidenciam plasticidade, propriedade que a argila manifesta quando lhe é adicionada e misturada quantidade adequada de água. Assim, as massas ou pastas de argila preparadas ganham coesividade e podem mudar de forma sem rotura por aplicação de uma força.

A importância da plasticidade não se limita à conformação do corpo cerâmico pois estende-se também a outras etapas do processo de fabrico, atribuindo-se muitos defeitos que surgem no corpo cerâmico, seco e ou cozido, à plasticidade inadequada da pasta com que foram formados.

A água, em quantidade adequada, forma à volta das partículas de argila filmes com efeito lubrificante que facilitam o deslizamentos das partículas umas sobre as outras, sempre que uma tensão é aplicada.

O comportamento plástico de uma massa argilosa é função da relação água/argila. Algumas argilas apresentam maior capacidade do que outras para desenvolver o comportamento plástico independentemente do conteúdo em humidade da massa argilosa.

### *Comportamento térmico*

Nos minerais argilosos, aluminossilicatos hidratados, podem existir três tipos de águas:

- *higroscópica* (designada vulgarmente por humidade) ocorre numa forma livre à superfície das partículas e a elas está ligada por efeito de tensão superficial; evolui para baixa temperatura, inferior a 100°C, quando o mineral é aquecido à pressão normal;
- *zeolítica* quando solvata e coordena certos cátions situados nos espaços intercalares ou espaços entre camadas estruturais; evolui para temperaturas entre 100 e 200°C, quando o mineral é aquecido à pressão normal;
- *estrutural* ou *hidroxílica* quando coordena cátions da folha octaédrica; evolui para temperaturas altas, entre 400 e 800°C, dependentes do mineral, quando este é aquecido à pressão normal; se a evolução deste tipo de água é completa a estrutura do mineral colapsa e amorfisa.

O comportamento térmico dos minerais argilosos em função da temperatura é descrito em seguida: nos minerais do grupo do caulino a ligação entre camadas estruturais adjacentes tem lugar através de ligações de hidrogénio entre iões  $O^{2-}$  e grupos de iões  $OH^-$ , situados em planos atómicos justapostos. A energia das ligações é relativamente alta, de tal modo que, os grupos  $OH$  são eliminados apenas quando os minerais são aquecidos no intervalo de temperaturas 500-700°C à pressão normal.

No grupo da illite, a desidroxilação por aquecimento dos grupos  $OH$  da folha octaédrica tem lugar, em regra, em dois estádios, um entre 500 e 600°C e outro a cerca de 900°C, dependendo da energia de ligação dos  $OH$  ao Fe ou Mg ou então Al.

No grupo das esmectites a presença de  $n$  moléculas de água que se situam nos espaços entre camadas estruturais e, ou hidratam os cátions de troca ou estão adsorvidas nas superfícies externas ou internas dos cristais, podem ser removidas no primeiro caso para temperaturas entre 120 e 250°C e no segundo caso para temperaturas inferiores a 120°C. A desidroxilação por aquecimento tem lugar em dois estágios, um a cerca de 700°C e outro entre 850-900°C (isto porque a energia das ligações dos grupos  $OH$ , na folha octaédrica, quer ao Mg ou ao Fe, quer ao Al são diferentes), e a partir desta última temperatura a estrutura colapsa completamente.

### *Expansibilidade*

O fenómeno de expansão é já conhecido há muito tempo enquanto técnica de obtenção de agregados leves, como se comprova por consulta de uma das primeiras patentes europeias que descreve o processo de obtenção de agregados leves, em 1921 (Patente nº 519.928). Apesar da extensa investigação dos processos de fabrico e meios de controlo de expansão de argilas e xistos argilosos na produção de agregados leves, ainda não foi publicada muita informação sobre este fenómeno de expansão, e por isso, o fenómeno observado não é ainda integralmente compreendido. E, devido ao facto de existirem diversas variáveis para prever o comportamento ideal das argilas na piro-expansão são usados diversos métodos.

Riley (1951) formulou uma das primeiras teorias para tentar explicar a expansão de argilas com base nas explicações de Jackson em 1903. Este dizia que a expansão era causada pela libertação de oxigénio quando ocorria dissociação do óxido de ferro contido na argila. Jackson que os óxidos ferrosos que daí resultavam formavam, provavelmente, um silicato com outros componentes da argila. No entanto, não obteve nenhuma evidência prática que suportasse as suas teorias.

Com base na constatação de que a maioria dos processos comerciais utilizados para a expansão sujeita o material a um aquecimento repentino, Riley ensaiou algumas amostras por um período de 15 minutos a temperatura suficientemente elevada para que ocorresse expansão. Estes testes demonstraram que o aquecimento rápido produz um material com uma textura mais fina, porém com semelhante nível de expansão relativamente ao ciclo de queima lento. O método de queima rápido assegura expansibilidade semelhante à conseguida com um ciclo lento mas a temperaturas cerca de 100°C inferiores. Constatou ainda que alguns materiais apresentavam reduzida expansão devido ao facto de a vitrificação ocorrer rapidamente numa gama de temperatura muito estreita. Durante a queima lenta, as reacções que libertam gases a baixas temperaturas atingem seguramente a exaustão antes de se verificar a vitrificação das argilas, isto é, os gases resultantes destas reacções escapam da estrutura antes da vitrificação. Assim sendo, a expansão seria exclusivamente atribuída a presença de substâncias contidas na argila que produzem gás, simultaneamente ou após a temperatura de vitrificação.

A gama de temperatura à qual ocorre a fusão de uma argila bem como a velocidade de produção de gás a estas temperaturas são características igualmente importantes na determinação da expansão do material. Um aquecimento rápido tem como efeito o prolongamento da região de temperatura em que ocorre a expansão, caso o período de exposição ao calor seja tido em consideração. Estas determinações são muito valiosas quando se selecciona os procedimentos de queima mais económicos a utilizar numa argila específica para obter agregados leves (Riley, 1951).

O efeito da atmosfera do forno tem também importância reconhecida nas características de muitos produtos cerâmicos. Alguns autores referenciados por Riley evidenciam que diferentes atmosferas de queima influenciam a taxa de expansão e a temperatura à qual esta é máxima, sem no entanto, especificar o tipo de atmosfera mais adequado. Todas as queimas realizadas por Riley foram feitas numa atmosfera oxidante.

Riley (1951) faz ainda referência a um estudo de queima e análise química acerca de 80 amostras, que tinha como objectivo demonstrar que algumas correlações podem ser obtidas entre as características expansivas e composição química. No entanto, este não obteve nenhuma relação determinante. A dificuldade em correlacionar as características expansivas com a composição química reside no facto das análises não revelarem a forma mineral em que os constituintes se apresentam. A forma mineral parece ser o factor determinante do processo.

Conclui-se que são necessárias duas condições para que ocorre expansão durante o processo de queima:

- Haver quantidade suficiente de material que deve fundir para preencher os espaços dos poros, de modo, a que os gases que se formam sejam aprisionados; o material fundido deverá ser suficientemente viscoso para que os gases não escapem por borbulhamento através dele.
- Deve existir uma fase mineral ou a combinação de fases que sofra dissociação/decomposição e liberte gás na altura em que a massa da argila está parcialmente fundida. A viscosidade da fase líquida depende da composição química do material. Entre a fase vítrea e a expansão devida ao gases deve haver

## Capítulo I - Generalidades

uma desfasagem superior a 20°C, que permita o aprisionamento destes gases e de modo a que a expansão não provoque a aglutinação de grânulos prejudicando o processo de fabrico.

Ainda segundo este existem limites nas proporções de sílica, alumina e agentes de fluxo total, adequados para que se observe expansibilidade. Estes limites, associados aos trabalhos de Couley e Wilson foram transportados para um diagrama ternário de sílica, alumina e constituintes de fluxo (CaO, MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Na,K)<sub>2</sub>O). Os constituintes minoritários, assim como material volátil não foram considerados, pelo que se ajusta a composição química do material para os componentes acima indicados perfaçam 100%. A linha a tracejado da figura 11 demarca as composições com potencial de expansibilidade – zona de expansão.

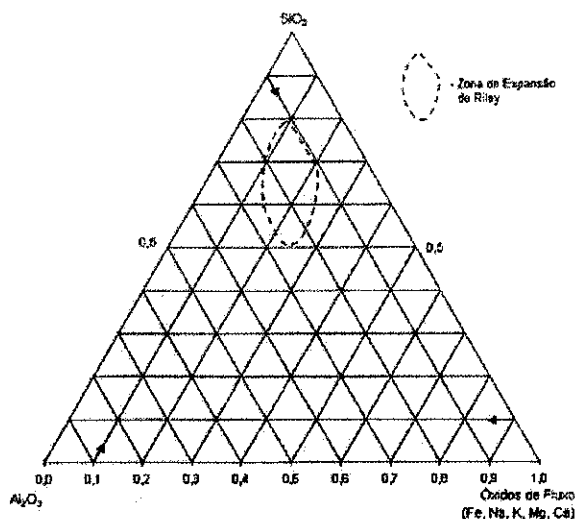


Figura 11 - Diagrama ternário de Riley.

No entanto, esta zona de expansão define apenas uma das duas condições necessárias para que a argila expanda, ou seja, indica a adequação da composição química para se obter uma massa com viscosidade apropriada à temperatura de expansão. Assim, qualquer argila que não expanda mas que se encontre nesta zona, satisfaz unicamente a condição de viscosidade em termos composicionais. Contudo, se não existir um agente porogéneo à temperatura apropriada falha a outra condição necessária para que ocorra expansão.

Porém nos ensaios de validação das chamada zona de expansão realizados por Riley (1951), em que o autor calculou a quantidade apropriada de sílica e alumina a adicionar a

argilas naturais de modo a obter composições dentro da zona de expansão, os resultados não foram totalmente satisfatórios. Certas amostras que apresentaram expansão, deixaram de a revelar após a alteração composicional da região de expansibilidade, pelo menos na gama de temperatura em que foram ensaiadas.

Do ponto de vista prático, os testes demonstraram que as rochas ígneas devem encaradas como potenciais fontes de matéria-prima para a produção de agregados leves, desde que sofram cominuição e peletização adequada antes da queima.

As argilas que apresentaram máxima expansibilidade possuem coloração vermelha, que se altera para verde – acastanhado escuro à temperatura de expansão. Esta alteração na cor sugere que o óxido férrico sofreu redução durante a queima. A hematite está presente em muitas argilas naturais que sofrem expansão e uma vez que se observa a formação de hematite após queima, testou-se,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fase geradora de gás. Os resultados provaram o efeito benéfico deste óxido.

Riley (1951) desenvolveu também um método que permite testar individualmente os minerais acessórios potencialmente expansivos ou geradores de gás. Deste modo demonstrou que a pirite, hematite e dolomite sofrem libertações gasosas a temperaturas suficientemente elevadas para que a expansão possa ocorrer. A hematite provoca expansão porque sofre dissociação em magnetite e liberta oxigénio. A pirite dissocia-se primeiro em pirofite, que depois reage provavelmente para formar um silicato ferroso, potenciado pela libertação de  $\text{SO}_2$  a altas temperaturas. A simples decomposição da dolomite não explica o seu papel como produtor de gás durante a expansão. Relativamente às rochas ígneas, todas contem biotite ou cloretos, minerais que sofrem duas fases de dissociação durante a queima. Há libertação gasosa durante ambas as fases de dissociação, mas apenas o processo de temperatura superior promove a expansão.

Assim, ocorre libertação de hidrogénio logo acima dos  $800^\circ\text{C}$ , mas é pouco provável que se prolongue até à temperatura de expansão. No entanto, forma-se  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir da reacção dos grupos hidroxilo do mineral com o óxido ferroso. Acredita-se que esta dissociação, com libertação de oxigénio, provoca expansão.

Couigny (1990) verificou que as fases silicatadas não apresentam uma fusão completa. A massa aquecida apresenta um amolecimento “gradual”. Quando ocorre libertação gasosa no interior da massa pirolástica formam-se bolhas que podem aumentar de tamanho. O

## Capítulo I - Generalidades

crescimento destas bolhas desloca a massa pastosa que a rodeia e provoca o inchamento global.

A origem dos gases que provocam a expansão é muito controversa, mas desde a década de 50 que se acredita que a causa se deve as reacções de oxidação entre o ferro presente na massa e a matéria orgânica, também presente a 1000°C. Os óxidos de ferro têm dois papéis essenciais no processo de expansão:

- Têm o papel de fundente com a formação de pontos eutéticos a baixas temperaturas: o FeO, por exemplo em presença de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, origina um ponto eutético a 1070°C.
- A expansão da massa pastosa, em contraste com outros fundentes, como o CaO que é também utilizado ainda que provoque uma fusão mais rápida.

A matéria orgânica deve também estar presente mas em quantidades controladas, a fim de evitar que todo o ferro seja reduzido antes que o material atinja o estado pastoso, pois caso contrário as reacções de oxidação - redução não ocorrerão. Quando a quantidade de matéria orgânica é demasiadamente elevada é necessário um tratamento especial de descarbonização.

Foi referido anteriormente o papel fundamental do ferro, no entanto, este não actua isoladamente. Este intervém numa mistura complexa que pode incluir até 10 óxidos metálicos que podem ser mais ou menos activos dependendo do estado de fusão e da estrutura dos minerais, sendo estes capazes de interagir entre si e com a matéria orgânica presente. Verifica-se assim, que este fenómeno é muito complexo. E que qualquer tentativa de individualização do papel de cada elemento detectado na análise química pode não ser linear.

Dada esta complexidade, quando se pretende seleccionar as matérias – primas é conveniente utilizar um diagrama simples que defina o domínio da composição química favorável à expansão. Assim, Riley propôs a redução genérica do número de dimensões dos diagramas para um número de três. No entanto, esta representação apresenta limitações devido ao facto de ser um domínio fechado. Riley fechou o domínio de expansibilidade favorável na região de baixos teores em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que pode ser controverso na medida em que a argila funde, e potencialmente expande, a uma temperatura inferior quanto menor for o teor destes dois componentes. Outra limitação deve-se ao facto de o óxido de ferro

estar incluído dentro da categoria dos “óxidos”, não sendo evidenciado o seu contributo individual.

Com base nestas limitações, Cougny (1990) propôs um diagrama quaternário  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Resto}$ . No entanto, neste diagrama quaternário não é apresentado o valor da perda ao rubro.

Uma perda ao rubro superior a 12% poderá ser indicativo de que um ou mais daqueles componentes estão em fortes proporções na composição, o que poderá constituir uma limitação à expansão pelos seguintes motivos:

- Como foi referido anteriormente, a matéria orgânica é indispensável, mas se a sua proporção for muito elevada (mais que 3%, expressa em carbono), pode ser um entrave à expansão;
- Os minerais acessórios quando em elevada proporções em particular os carbonatos, propiciam uma fusão rápida;
- A água de constituição pode variar entre 6% para as esmectites e ilites, e até 14% para a caulinite.

A granulometria da matéria – prima deverá satisfazer o duplo compromisso, ou seja, ter um valor reduzido necessário para garantir adequada fusibilidade da mistura e retenção gasosa, no entanto, a presença de grãos mais grosseiros é indispensável para a conformação das matérias – primas evitando problemas na secagem.

Segundo Weinecke (2002), uma das formas de reduzir a densidade de um dado material, é seleccionar, ou ajustar, a composição química desse material. Poderá ser adicionado aditivos ou modificadores químicos, sendo que a quantidade adicionada deverá ser inferior a 5 ou 10%.

Assim sendo, com base no que foi referido anteriormente, será utilizado neste trabalho o  $\text{CaCO}_3$  como fonte primária de calcite sendo estudado o efeito desta com base na analogia dos processos de monoporosa.

Durante o ciclo de cozedura é necessário garantir o aquecimento dos sólidos para que se obtenha expansão, mas deve ser evitado o excesso de temperatura/tempo de expansão que possa vitrificar em demasiado o material, provocando a sua agregação. Em alguns casos, ocorre a formação de uma carapaça inerte que reduz esta tendência para a colagem, podendo adicionar-se um material específico como por exemplo areia de sílica ou



## Capítulo I - Generalidades

calcite, para que exerça esta função. A vitrificação do agregado promove a resistência mecânica, ao mesmo tempo que aprisiona os metais pesados presentes, e simultaneamente diminui a porosidade exterior do agregado.

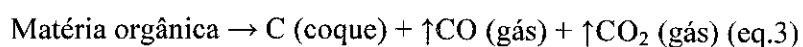
Foram referidos ao longo do tempo por diferentes autores diversos mecanismos/reacções para a produção do gás expansivo. Conclui-se que a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pelo CO é importante. Assim, deverá existir determinada quantidade de carbono que deverá permanecer no agregado quando se atinge a temperatura de expansão, de modo a que a redução do óxido de ferro possa ocorrer. No entanto, uma quantidade demasiado elevada de carbono pode ser prejudicial à fluidez do material. Assim sendo, uma das chaves para a expansão é assegurar quantidade suficiente de carbono.

- - (eq. 2)

Os óxidos de cálcio e magnésio são importantes para atingir uma mistura potencialmente expansiva, embora os seus respectivos carbonatos apresentem limitações. (A libertação de  $\text{CO}_2$  ocorre abaixo da temperatura a que o material amolece, não sendo estes utilizados como um gás expansivo?). A formação de  $\text{CO}_2$  poderá induzir o aumento da reacção com o carbono sequestrando e tornando-o indisponível para promover a reacção de expansão.

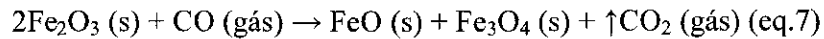
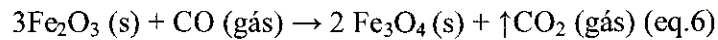
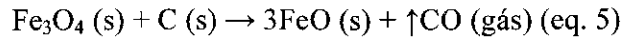
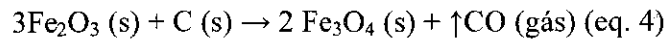
Na indústria cerâmica tradicional pode acontecer um fenómeno designado por “*coração negro*” que consiste no aparecimento de uma região com tonalidade geralmente acinzentada (escura) nas peças cerâmicas. Enquanto, na cerâmica tradicional se pretende eliminar este defeito a produção de agregados leves procura explorá-lo ao máximo. A origem do fenómeno do coração negro está associada à presença de compostos de carbono e consequentemente de matéria orgânica, assim como óxido de ferro nas argilas. São descritas, de seguida, as principais reacções responsáveis pelo desenvolvimento do coração negro:

- A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalisadas pelos aluminossilicatos presentes nos minerais de argila, e transforma-se em:



## Capítulo I - Generalidades

A elevada capacidade redutora do C e CO, provoca a redução do ferro também presente nas argilas:



Os óxidos em que o ferro está reduzido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ) conferem coloração mais escura e são mais fundentes do que o composto oxidado. Assim sendo, a fusibilidade da massa na região em que o ferro está reduzido (coração negro) é superior e, por isso, dificulta a saída dos gases gerados, (Daamiani, 2001).

Quanto maior for a concentração de ferro e carbono nas matérias – primas, mais intenso será o desenvolvimento do coração negro. No entanto, se o oxigénio presente na atmosfera do forno conseguir penetrar a estrutura porosa da peça e chegar ao local da reacção, praticamente toda a matéria presente se irá transformar em  $\text{CO}_2$  e consequentemente a redução do ferro não ocorrerá, e portanto, não haverá formação do coração negro.

Estudos recentes procuram ainda esclarecer o mecanismo que condiciona a obtenção de agregados leves. Segundo De'Gennaro (2005), os gases que promovem o fenómeno de expansão podem ser naturais, isto é, libertados a partir de minerais termicamente instáveis, ou gerados por substâncias adicionadas as matérias – primas.

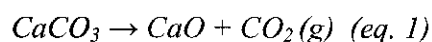
Os gases naturais podem ter as seguintes origens:

- Volatilização das moléculas de água existentes no espaço das intercamadas ou águas de cristalização de argilas minerais ou outros silicatos;
- CO e  $\text{CO}_2$  da combustão da matéria orgânica;
- $\text{CO}_2$  da dissociação dos carbonatos;
- $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  formados na redução do óxido de ferro;
- $\text{SO}_x$  a partir da oxidação de sulfatos;
- $\text{F}_2$  e  $\text{Cl}_2$  de minerais argilosos.

Os materiais que libertam gás artificial são basicamente carvão, ceras ou hidrocarbonetos cuja combustão promove o aparecimento de CO e  $\text{CO}_2$ .

### 1.5. Analogia com os processos de monoporosa

Em produtos de monocozedura rápida, designados por monoporosa utilizam apenas um ciclo de cozedura para as peças e respectivos vidrados. Para que este processo atinja a sua finalidade num curto espaço de tempo é necessária a utilização de carbonato de cálcio. É considerado um fundente de alta temperatura em comparação com a fusibilidade dos feldspatos (elementos alcalinos). O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) cristalino sofre polimorfismo, sendo importante considerar unicamente a forma mais estável e abundante de calcite. A calcite decompõe-se endotermicamente a cerca de  $900^\circ\text{C}$ :



Por análise de ATG regista-se uma correspondente perda de massa. A existência de uma quantidade razoável deste carbonato (que também pode ser observável, embora seja menos efectivo, com carbonato de magnésio) é facilmente detectada em dilatomia por uma acentuada retracção após expulsão de  $\text{CO}_2$  acima dos  $900^\circ\text{C}$  e, sobretudo, pela obtenção de um patamar acima de  $1000^\circ\text{C}$  que contraria a acentuada retracção que o material tenderia a apresentar decorrente do processo de sinterização (Jouenne, 1990).

Este patamar assegura estabilidade dimensional na zona de maturação das peças cerâmicas, evitando alterações dimensionais das peças sinterizadas. Importa referir também que para uma utilização eficaz deve-se utilizar uma granulometria fina para garantir que exista reactividade suficiente nos pós a fim de estes se combinarem evitando  $\text{CaO}$  livre após cozedura, pois este facilmente hidrata por absorção de água, acompanhada de aumento de volume (cerca de 7%), formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e, conseqüentemente, o desenvolvimento de fortes pressões exercidas sobre a região envolvente do grão de cal existindo o colapso dos agregados.

A hidratação é tanto mais rápida quanto menor for o teor de humidade do meio ambiente onde resida o cerâmico. Para se evitar o efeito referido devem proporcionar condições de preparação da pasta (moer finamente o carbonato), de formulação (haver suficiente sílica livre), e também de fabrico (temperatura de sinterização suficiente para decompor completamente o carbonato, dolomite e calcite, que ocorre entre  $900$  e  $950^\circ\text{C}$ ), para que toda a cal livre formada possa reagir com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Neste processo o CaO combina-se com o SiO<sub>2</sub> formando um silicato de cálcio (CaSiO<sub>3</sub>). A volastonite desenvolve dois polimorfos estáveis em condições distintas:

- (i) a forma B, de baixa temperatura;
- (ii) a forma x, estável a temperatura elevada. Na zona de pós-cozedura a formação de CaSiO<sub>3</sub> através da reacção da sílica livre com o óxido de cálcio é demorada (Gomes, 2002).

### **1.6. Empresa e processo de fabrico**

A empresa Leca Portugal – Argilas Expandidas, SA, iniciou a sua actividade em 1989 adquirindo uma unidade industrial de produção de agregados leves de argila expandida, Leca, já existente na vila de Avelar, a qual se encontrava desactivada desde 1984. Em 2008, foi adquirido pelo grupo francês Saint – Gobain. A Maxit passou a pertencer a um dos 100 maiores grupos industriais do mundo e passou a designar-se Saint-Gobain Weber Portugal S.A.

O grupo Saint Gobain está estruturado em 5 sectores: vidro plano, materiais de alta performance, produtos para a construção, distribuição de materiais de construção e embalagem.

A Saint Gobain Weber Portugal S.A, no Centro de produção de Avelar, produz agregados leves a partir da expansão de argila natural com características específicas, e comercializa os seus produtos - a granel e ensacados - em todo o território nacional e também noutros mercados externos principalmente Espanha, Inglaterra e França.

A argila expandida Leca® pelas suas características específicas, físicas e químicas, tem um vasto campo de aplicações, satisfazendo múltiplas necessidades nomeadamente no mercado da construção, e também variadas utilizações no mercado ambiental e agrícola.

As argilas são exploradas em barreiros próximos da unidade industrial. Os agregados leves de argila expandida (Fig.12) são obtidos industrialmente, a partir do aquecimento rápido de matérias-primas, com ou sem aditivos, numa gama de temperaturas entre a fusão incipiente e completa, em forno rotativo. Os aditivos podem ser óxido de ferro, material carbonáceo e/ou compostos de enxofre.

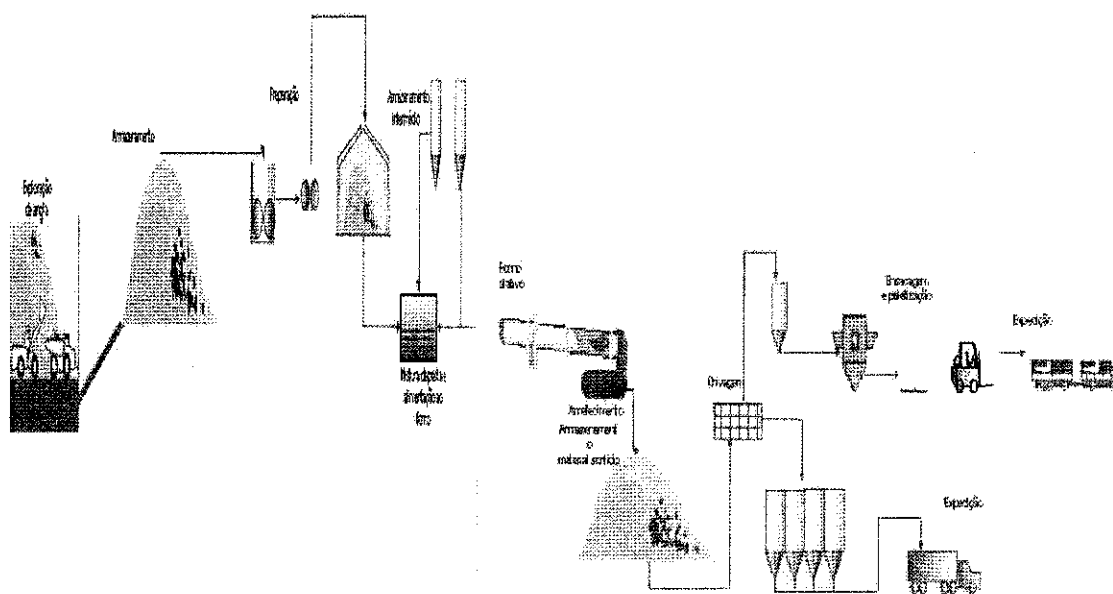
## Capítulo I - Generalidades



**Figura 12** - Ilustração de um agregado leve (e estrutura celular) produzido na unidade industrial de Avelar (<http://www.weber.com.pt>).

Neste processo a matéria-prima é misturada em proporção adequada e quando submetidas a temperaturas elevadas ocorre decomposição e formação de gases que ficam aprisionados na estrutura devido à formação de uma camada externa vítrea, que é função da viscosidade do material. O agregado produzido possui uma carapaça que diminui a absorção de água e aumenta a resistência mecânica, sendo que a massa específica obtida varia entre 300 e 650 kg/m<sup>3</sup>.

O processo de produção de agregados leves de argila (fig.13) é constituído pelas seguintes fases:



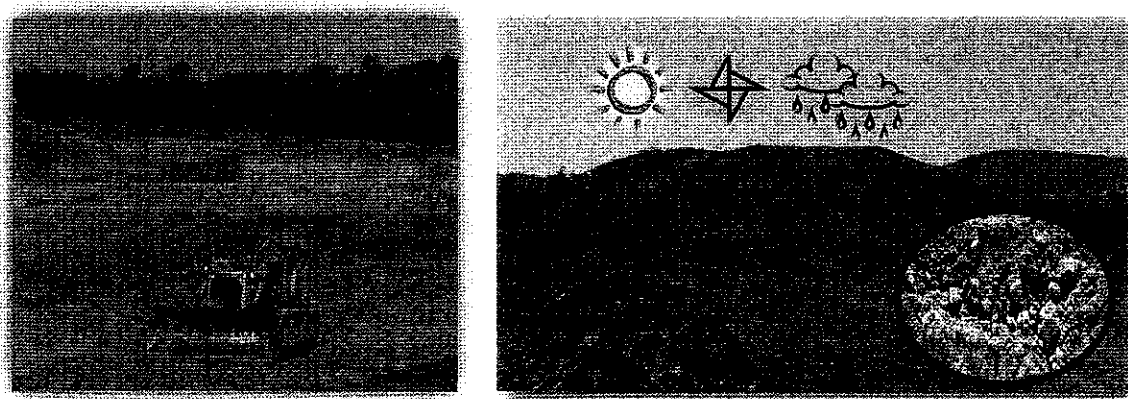
**Figura 13** - Processo de fabrico de agregados leves (<http://www.weber.com.pt>).

### Exploração, armazenagem e envelhecimento da argila

A unidade fabril situa-se próxima dos depósitos de argila sendo indispensável para a viabilidade em termos económicos, por exemplo devido aos custos de transporte.

A extracção da argila decorre a céu aberto e pode haver necessidade de lotear argilas diferentes no próprio depósito, ou lotear numa fase de pré-tratamento na unidade fabril de argilas oriundas de diferentes depósitos ou barreiros.

As argilas provenientes de barreiros próprios da empresa (extracção em Rascoia) e de fornecedores Sorgila, SA (extracção em Figueiró do Campo), são transportadas para a fábrica, onde é armazenada ao ar livre. É feita uma análise regular logo após a extracção, quanto à granulometria e expansibilidade das argilas exploradas nos barreiros sendo atribuída uma classificação interna: tipo A (mais expansiva) ou B (menos expansiva). Estas são colocadas em pilhas de duas diferentes camadas que corresponde a uma composição de 50% de cada argila. As argilas permanecem em recintos descobertos, junto à unidade fabril onde a argila fica exposta às intempéries durante um período de tempo mais ou menos longo (normalmente superior a um ano). Durante o envelhecimento (fig.14) verifica-se a desagregação e individualização das partículas de argila por efeito das variações de estados seco/húmido e das variações de temperatura. Uma argila envelhecida por possuir uma maior superfície a ser hidratada devido à subdivisão das partículas, requer mais água para ser convenientemente conformada, a sua plasticidade e coesão aumentam e suportam melhor as tensões desenvolvidas durante a secagem (Gomes, 2002).

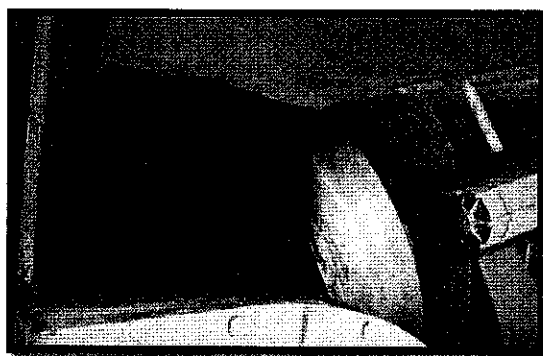


**Figura 14** – Ilustração da extracção (Rascoia), armazenagem e envelhecimento em Avelar.

### Tratamento mecânico da argila

São efectuados cortes na diagonal das pilhas para garantir a composição desejada. A alimentação de argila a esta unidade é efectuada com uma pá carregadora para um doseador, a argila de seguida é transportada por telas para um sistema que envolve um moinho de galgas e dois laminadores em cascata. Durante o transporte na tela as matérias-primas são expostas a um íman, de forma, a evitar a deformação dos rolos dos laminadores por metais com tamanho grosseiro. No moinho de galgas procede-se à desagregação de calotes de grande dimensão. De seguida, passam por dois laminadores (fig.15) que no final garante a obtenção inferior a 1mm. Sendo normalmente, efectuado um teste a fim de garantir esta fracção. Após esta etapa, as argilas são colocadas novamente em diferentes pilhas que servem de alimentação às duas linhas de produção. A duração destas etapas tem a duração aproximada de 2 a 3 dias.

Nesta fase do processo é adicionado à argila o pó proveniente do sistema de despoeiramento dos gases da chaminé, misturado com água. A mistura é efectuada numa amassadora fechada, que se encontra depois do doseador.



**Figura 15** -- Ilustração de laminador para tratamento mecânico da argila.

### Preparação da pasta plástica

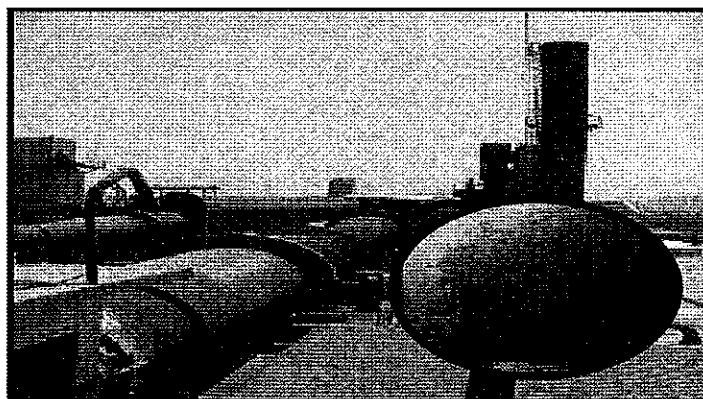
A pasta é preparada num misturador, local onde lhe são adicionados água, em quantidade suficiente para se obter uma pasta plástica, e óleo regenerado ou outro aditivo orgânico, que promove os fenómenos de expansão na argila. Os aditivos utilizados são sub-produtos de outras indústrias. São utilizados normalmente três tipos de aditivos,

consoante a disponibilidade: óleos usados, fuel e glicerinias. São adicionados em diferentes percentagens devido à sua capacidade calorífica e capacidade de redução. Sendo estes últimos os que garantem melhor reprodutibilidade do produto final. A utilização de óleo adicionado directamente na argila é uma matéria-prima fundamental ao processo de expansão, pois após a sua decomposição a presença de elementos que promovem a redução do óxido de ferro ajudam a libertação de gases responsáveis pela expansão. A mistura das argilas, água e aditivos é feita por um misturador que utiliza uma espécie de forquilha para homogeneização da pasta plástica. O controlo do tamanho dos agregados é feito a partir da quantidade de água da pasta plástica, quanto mais plástica menor o tamanho dos agregados produzidos. Esta pasta segue por tela até à zona de alimentação do forno.

### **Secagem e Cozedura**

A secagem e cozedura são efectuadas num forno rotativo com queima de carvão, óleo usado e, em alguns períodos, derivados da madeira. Esta é a fase do processo em que existe um maior consumo de energia. O forno tem uma capacidade nominal de 400.000m<sup>3</sup> de produção anual.

O forno (fig.16) é constituído por duas secções distintas: uma com cerca de 40 m de comprimento, onde ocorre a secagem de argila, e outra com cerca de 20m, onde se processa a cozedura. Os fenómenos de secagem e cozedura são promovidos pelo ar que circula em contracorrente.



**Figura 16** - Forno rotativo da Unidade industrial de Avelar.



## Capítulo I - Generalidades

A estrutura interna do forno rotativo é constituída por forras de material refractário, existindo em diversos pontos do forno dispositivos salientes, assim como correntes que favorecem a ascensão e separação da pasta plástica, além de garantir a exposição ao ar quente e assim ajudar à homogeneização dos agregados formados. O forno apresenta uma inclinação de 5% para auxiliar o transporte nas sucessivas etapas.

A temperatura máxima dentro do forno é cerca de 1100 - 1200 °C, onde esta colocado um pirómetro, sendo garantida esta temperatura por mais de 2 segundos. Estas temperaturas são conseguidas pela queima de combustíveis num só queimador num processo de queima semelhante ao existente nas cimenteiras.

Os gases de exaustão do forno são conduzidos, por exaustão, para a chaminé, antes da qual existe um filtro de mangas para retenção de poeiras e metais pesados. O filtro de mangas tem uma eficiência de 99,5% para partículas e metais pesados.

### **Arrefecimento e armazenagem do produto**

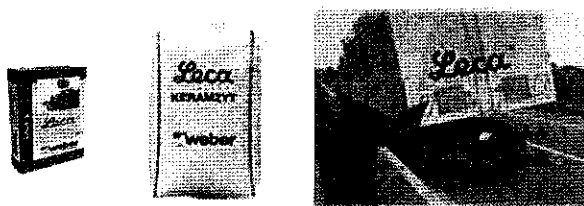
O produto é arrefecido à saída do forno, com auxílio de ventiladores, sendo de seguida armazenado em pilha ao ar livre. O ar aquecido resultante do arrefecimento é reintroduzido no processo de secagem.

### **Crivagem I e II**

A argila expandida é transportada para as unidades de crivagem através de telas. Nas unidades de crivagem é efectuada a separação em 3 granulometrias diferentes (S:1-5mm, M:4-12,5mm e L:10-20mm), sendo cada uma delas armazenado em parques de betão.

### **Expedição**

Os produtos são vendidos em sacos de 50litros e sacos tipo "bigbags" de 1,5m<sup>3</sup> e 3m<sup>3</sup>, ou comercializadas a granel em camião (fig.17).



**Figura 17** – Ilustração de formas de expedição do produto.

### 1.7. Agregados leves

Os agregados leves caracterizam-se por terem forma arredondada com estrutura celular, leveza (25% do peso da areia ou da brita), fraca condutibilidade térmica e acústica, fraca absorção de água, inércia química e resistência à compressão.

Estes podem classificar-se em três tipos:

- *Agregados leves naturais*: materiais de origem vulcânicos com estrutura porosa (escórias, pomitos, perlites, e obsidianas). A vermiculite macroscópica, que é um filossilicatos, também pertence aos agregados leves naturais e pode ser utilizado como isolante térmico e acústico.

- *Agregados leves de sub-produtos industriais*: cinzas volantes, escórias de altos-fornos.

- *Agregados leves artificiais*: este são constituídos à base de argilas, xistos argilosos e ardósias, que quando expandidos piroplasticamente incham ou borbulham. A esmectites e ilite são comuns nas matérias-primas argilosas utilizadas.

São classificados como agregados leves materiais de baixa densidade quando comparados com outros materiais densos, tais como areia ou gravilha. No entanto, pretende-se que esta industria tenha níveis de produção elevados a um custo reduzido.

Os agregados leves têm normalmente densidade aparente inferior a  $0,7\text{g/cm}^3$  devido à estrutura celular interna que se forma pela libertação de gases, geradas pela decomposição controlada de matéria orgânica e aditivos a altas temperaturas, em simultâneo com uma ligeira fusão que ajuda a reter os gases na massa vítrea. São obtidos agregados leves e resistentes quando são formadas cavidades de dimensões reduzidas, bem distribuídas e não interligadas.

É usada sobretudo na construção civil e tem como principal vantagem a redução de peso das estruturas sem afectar a resistência das mesmas. Para além disso, não ataca o ferro e permite redução de custos ao economizar betão e cargas de fundições. A exigência essencial para o betão é que este permaneça estável no interior do betão e no seu ambiente particular durante a vida útil do betão. As características do agregado não deverão afectar negativamente o desempenho e o custo do betão, quer no estado fresco quer no estado endurecido, (Smith, 1993).

O betão pode ser definido como uma mistura de água, cimento (agente ligante) e agregado, em que a água e o cimento formam a pasta e o agregado forma o constituinte

agregado. Em termos de volume absoluto o agregado ocupa cerca de 60 a 80% do volume do betão sendo, por isso, o constituinte maioritário. O tipo e volume do agregado influenciam as propriedades do betão, as suas proporções de mistura, e a sua economia.

Em algumas situações é necessário que o betão tenha uma densidade mais baixa que o normal. Com a utilização de agregados leves o betão pode ter densidades inferiores a  $2000\text{kg/m}^3$ .

Os agregados leves têm como principais aplicações (fig.18): isolamento térmico (ex: pavimento térreos/ elevados), enchimentos leves (ex: lajes/pontes), betões leves resistentes (ex: caixa de estores, painéis), pré-fabricados de betão leve (ex: blocos de alvenaria, condutas de fumo), e como inerte leve para argamassas (ex: rebocos e recobrimentos de protecção ao fogo). Pode ser também utilizada nas actividades de jardinagem, uma vez que é única capaz de garantir a humidade adequada da terra, drenar de forma rápida e por igual, além de ser o único material disponível a garantir total sucesso na cultura hidropónica, permitindo a sustentação e humidade necessárias.



**Figura 18** – Ilustração de produtos que a empresa comercializa e suas aplicações.



**Capítulo II**

---

MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICO

## 2. Materiais e métodos analíticos

### 2.1. Análise química

#### 2.1.1. Fluorescência de raio x (FRX)

A fluorescência de raios X é um método que permite determinar a concentração de um dado elemento, comparando a intensidade da radiação emitida por esse mesmo elemento na amostra a analisar, com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento existente em quantidade conhecida numa amostra padrão.

Foi preparada uma pastilha prensada após moagem e secagem das amostras. A pastilha foi colocada no porta-amostras do aparelho da FRX (Panalytical, espectrómetro Axios) representado na figura 19-1a. A radiação utilizada foi Rh. Foi calculada ainda a perda por ignição (LOI) numa mufla, a partir da diferença de massas após aquecimento (1100°C,3h) que deve-se à perda de água por desidratação, à combustão de matéria orgânica ou à evolução de outros voláteis.

O princípio teórico da fluorescência de raios X (Fig.19-1b) é o efeito da absorção fotoelétrica: Quando os átomos da amostra são irradiados por fótons X de alta energia, electrões são ejectados na forma de fotoelectrões, criando alguns buracos nas orbitais (convertendo os átomos em iões que são instáveis). Para que o átomo readquira estabilidade inicial, os “buracos” são compensados por electrões de orbitais exteriores que é acompanhado por emissão de um fóton X secundário; esta energia é igual à diferença energética entre os níveis inicial e final, sendo esta característica de cada elemento. Estas radiações são dispersas por cristais dispersores, de modo a que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detectores do tipo proporcional (Gomes, 1998).

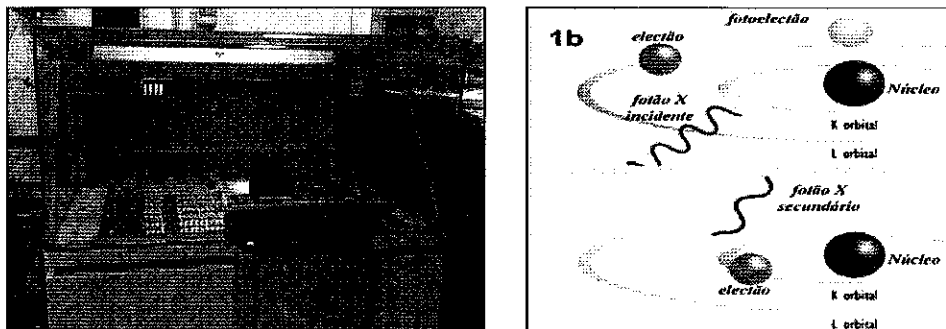


Figura 19 - Equipamento e princípio físico de fluorescência.

## 2.2. Análise mineralógica

### 2.2.1. Difracção de raio X

A difracção de raio X é uma técnica analítica que fornece informações detalhadas quanto à identificação dos minerais cristalinos presentes numa amostra. É uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil (Gomes, 1988).

A difracção de raio X obedece à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq.8})$$

Quando um feixe monocromático de raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ , incide nos planos de uma rede cristalina (fig.20), com um ângulo  $\theta$ , ocorre difracção se a distância percorrida pelos sucessivos raios reflectidos nos sucessivos planos diferirem em  $n$  comprimentos de onda inteiros.

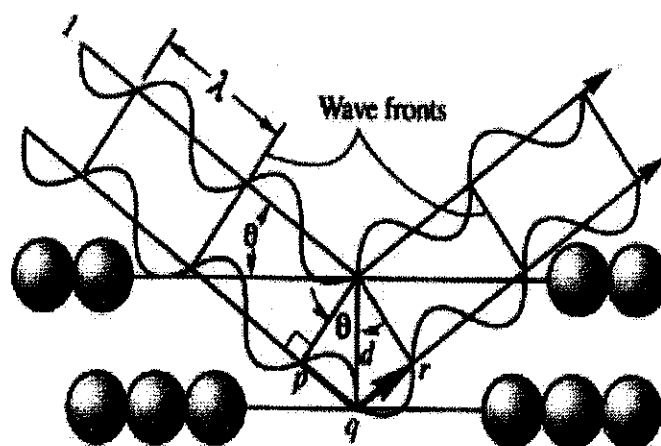


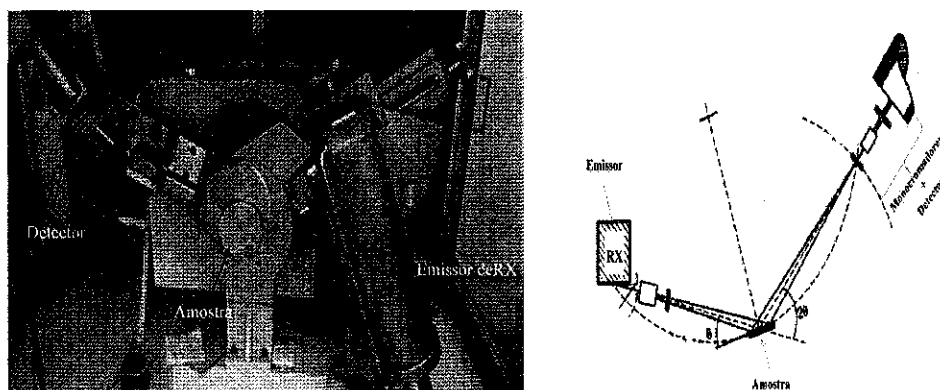
Figura 20 - Difracção de raio X segundo a lei de Bragg.

Em resultado da difracção originam-se diagramas que variam de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são mostrados nos diagramas; no entanto, são os planos basais ( $d$ ) os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas, em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento.

A composição mineralógica das diversas amostras foi determinada por difracção de raios X, recorrendo a um difractómetro (fig.21) de marca Rigaku-Geigerflex, o varimento contínuo foi feito de 4°-80° sendo a velocidade do goniómetro de 3°/min. A ampola é de Cu sendo a radiação aproveitada  $K\alpha = 1,54056$ . Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de dhkl correspondentes às diversas difracções, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como intensidades correspondentes às difracções, para além de outros dados informativos.

Foram também utilizadas tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para a identificação complementar dos difractogramas.

Os difractogramas obtidos foram interpretados, identificando-se os picos característicos dos minerais que compõem as amostras e determinando, semiquantitativamente, a abundância dos minerais mais representativos. A semi-quantificação dos minerais presentes nas amostras foi realizada com base no método dos poderes reflectores. Para tal, determinaram-se as áreas dos picos máximos, para cada mineral, e dividiram-se pelos respectivos poderes reflectores. Os valores obtidos foram convertidos em percentagens relativas, totalizando a sua soma 100%.



**Figura 21** – Equipamento e princípio de funcionamento de um difractómetro.



### 2.2.2. Difraccção de raio X - Agregados orientados

A fracção argilosa das amostras foi separada por sedimentação de acordo com a lei de Stokes, utilizando uma solução de hexametáfosfato de sódio a 1% para evitar a floculação. Para a preparação dos agregados orientados da fracção argilosa, a suspensão foi colocada sobre uma placa de vidro fino e deixada secar ao ar livre. As medições de DRX foram realizadas com o equipamento Philips PW 3050 e X' Pert PW 3040/60 usando a radiação do Cu K $\alpha$ . As análises foram executadas entre 2° e 60° 2 $\theta$ , no estado de ar seco depois de uma saturação com glicerol e tratamento térmico a 300°C e 500°C. O diferente comportamento dos minerais a estes tratamentos vai reflectir-se nos difractogramas. Estes diagnósticos permitem diferenciar os minerais argilosos pois estes têm diferentes comportamentos face ao álcool (neste caso glicerol) e face ao aquecimento; o primeiro tratamento permite discriminar a esmectite, e o segundo a clorite. Na tabela 1 são apresentados os diferentes comportamentos dos minerais argilosos.

**Tabela 1** - Comportamento dos diferentes minerais argilosos.

Mineral	Estado	Alcool	500°C
Esmectite	14Å	expande	colapsa
Clorite	14Å	não expande	não colapsa
Ilite	10Å	não expande	não colapsa
Caulinite	7Å	não expande	colapsa
Pirofilita	9Å	não expande	colapsa

Os índices de cristalinidade das argilas foram calculados medindo a largura, a meia altura do pico (001) de cada um dos minerais argilosos (esmectite, ilite, caulinite, clorite e pirofilita). Tratando-se de índices inversos, quanto mais baixo o seu valor numérico, mais elevada será a cristalinidade.

Segundo Costa (2010), as análises mineralógicas, qualitativa e semiquantitativa seguiram os critérios recomendados por Schultz (1964), Thorez (1976) e Mellinger (1979). Para a semi-quantificação dos principais minerais identificados foram calculadas as áreas dos picos das reflexões específicas ponderadas por factores empiricamente estimados de acordo com Galhano *et al.* (1999) e Oliveira *et al.* (2002).

## 2.3. Análise térmica

### 2.3.1. Análise térmica diferencial e gravimétrica

A análise térmica diferencial (ATD) permite identificar as alterações de energia que ocorrem num determinado material durante o seu aquecimento e arrefecimento. Esta análise faz-se através da comparação do aquecimento simultâneo do material em estudo e de um material de referência (normalmente é utilizado a alumina), registando a diferença da temperatura do material em estudo com a do material padrão.

Os perfis das curvas de ATD revelam a estrutura cristalina e a composição química do material, visto que, a cada substância corresponde uma curva específica que pode mostrar pequenas variações cristaloquímicas, que deriva por exemplo da ordem e desordem estrutural e as substituições atômicas isomórficas. As mudanças de energia evidenciadas na ATD podem resultar de diferentes causas, tais como: transições de fases, decomposições no estado sólido, reacções com gases (como por exemplo  $O_2$ ) à superfície e transições de 2ª ordem em que existe mudança de entropia sem mudança de entalpia, (Gomes, 1988).

A análise termogravimétrica (ATG) é um método analítico que tem como princípio o registo das variações de massa que ocorrem durante o aquecimento de um material, resultante de decomposições térmicas ou oxidações (Coroado, 2000). Conhecidas as perdas de massa e os intervalos de temperatura a que ocorrem, torna-se possível avaliar a constituição e a estrutura do material em estudo.

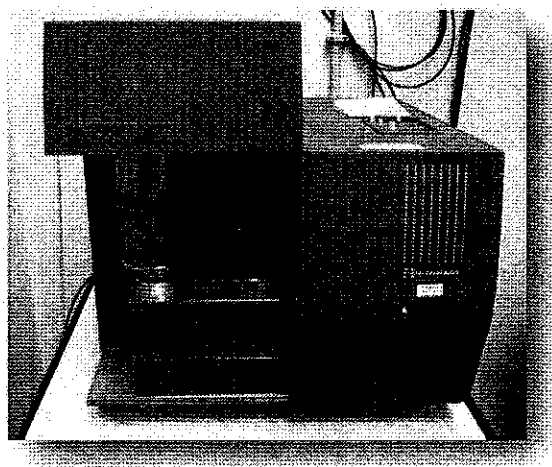


Figura 22 - Equipamento para análise TD/TG.

### 2.3.2. Análise térmica dilatométrica

Esta técnica permite a obtenção de curvas da retracção da dilatométrica/temperatura durante o aquecimento e arrefecimento do material. Além das variações volumétricas evidenciam variações relacionadas com os seguintes fenómenos: eliminação de alguns constituintes por formação de compostos voláteis, reacções e transformações cristalquímicas, formação de fase líquida ou vítrea e deformações. Permite testar numa determinada área qual o ciclo apropriado e a mistura adequada para uma determinada argila a testar (Gomes, 1988; Ferraz, 2004).

A análise dilatométrica foi efectuada em conformidade com a norma DIN 51045:1989, o aparelho utilizado para a realização deste ensaio foi o aparelho *Bahr Thermo DIL Análise L 801*. A taxa de aquecimento é feita de forma lenta o suficiente para que as medições sejam mais precisas e mais representativas da cinética de deformação do estado momentâneo da amostra. A resolução do aparelho é de  $\pm 0.03 \mu\text{m} [\text{k}^{-1}]$ . A dilatométrica utiliza as variações de volume da amostra em função do tempo ou da temperatura. A amostra é prensada em forma de bastonete com 30 mm de comprimento.

## 2.4. Análise granulométrica

### 2.4.1. Sedigraph

Na distribuição dimensional do tamanho de partícula para fracções  $<63 \mu\text{m}$  foi utilizada a técnica de sedimentação com base na lei de Stokes (Streeter & Wylie, 1975). A fracção de areia entre 0,063 e 0,050 mm, o silte (0,050 a 0,002 mm) e a argila ( $<0.002$  mm) foi quantificada no *sedigraph*, aparelho que possibilita a determinação do tamanho de partículas até  $0,1 \mu\text{m}$ , devido à conjugação da velocidade terminal de sedimentação da partícula e à absorção dos raios X pela suspensão em análise (Lima, R. *et al.*, 2001), segundo a norma BS 3406-2:1984.

O *sedigraph* foi calibrado usando o material de referência Spectromelt A 12 (66% di-Lítio tetraborato / Lítio metaborato).

A preparação das amostras para análise no *sedigraph* foi feita do seguinte modo:

- i) Pesou-se 3,5g de amostra (da fracção  $<0,063$  mm);
- ii) De seguida, acrescentou-se 60 ml de hexametáfosfato de sódio (dispersante) a 1%. Por fim, fez-se a dispersão dos agregados no ultrasons durante 1 minuto.

#### 2.4.2. Granulometria via húmida

Esta técnica permite determinar a distribuição dimensional de partículas numa amostra utilizando peneiros com diferentes aberturas, de modo, a separar as diferentes fracções.

As amostras foram secas a 80°C durante 24h em estufa ventilada, de modo a remover as águas superficiais, tendo sido pesado 200g para a realização desta análise. As amostras argilosas foram colocadas em tinas com água, e ocasionalmente procedeu-se a agitação suave, durante aproximadamente uma semana para que ocorresse a desagregação natural sem alteração do tamanho médio de partícula. Foi utilizada a seguinte serie de peneiros (ASTM): 1000, 500, 180, 125 e 63µm (fig.23).



Figura 23 - Serie de peneiros utilizados para a fracção superior a 63µm.

As fracções calculadas pelas técnicas de sedigraph e peneiração húmida foram colocadas de forma ascendente. Os intervalos mássicos das fracções dos peneiros foram cumulados e subtraídos pela base mássica de 200. Nas fracções abaixo do peneiro de 63µm as fracções foram recalculadas com a base no valor cumulativo subtraído. Tendo no final as fracções calculadas sido convertidas para percentagens. Foram construídos curvas cumulativas e, a partir destas foram calculados o tamanho médio de partícula e as fracções arenosas, siltosa e argilosa para a análise da granulometria das matérias-primas e amostras de produção.

## 2.5. Análise física

### 2.5.1. Plasticidade

Do ponto de vista da tecnologia cerâmica, o termo plasticidade está relacionado com a propriedade de uma massa argilosa mudar a sua forma sem ruptura, sob a acção de uma força externa, bem como a retenção da nova forma após a redução ou remoção da força aplicada.

A água é indispensável ao desenvolvimento da plasticidade das argilas, pois em quantidade adequada, assume um efeito lubrificante que facilita o deslizamento das partículas argilosas umas sobre as outras, sempre que uma tensão superficial é aplicada (Gomes, 1988).

A plasticidade é uma propriedade fundamental no processo cerâmico, pois influencia de um modo intenso a conformação dos corpos cerâmicos, tomando-se necessário conhecer e avaliar os factores que influenciam a plasticidade das argilas ou massas argilosas. Os principais factores que influenciam a plasticidade das argilas são: a mineralogia, a distribuição granulométrica, o hábito dos cristais, a carga eléctrica, a natureza dos catiões de troca e o estado de desfloculação da argila.

A plasticidade de uma argila pode ser estimada através de vários métodos. O método de Atterberg é o método mais utilizado e consiste na determinação dos limites de consistência (fig.24):

O *limite de liquidez* (LL): é o teor de água para o qual o material argiloso se passa a comportar como um líquido, ou seja, é o ponto de transição entre o estado plástico e o estado líquido. A amostra é misturada a uma quantidade de água. A massa obtida é colocada numa superfície côncava. Traça-se sobre a massa alisada uma ranhura normalizada com um instrumento especial. Com o auxílio de espécie de colher, faz-se sofrer uma série de choques sobre a massa preparada. O LL é o teor de água % que corresponde um encerramento sobre 1cm em 25 choques.

O *limite de plasticidade* (LP): corresponde ao teor de água abaixo do qual não é possível moldar o material argiloso, ou seja, é o ponto de transição entre o estado plástico e o estado semi-sólido. Para a determinação deste limite mistura-se a amostra com quantidades variáveis de água; é conformada a massa, de forma a obter-se um rolo de 3 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. O LP é a % de teor de água do rolo que fatura e colapsa quando atinge um diâmetro cerca de 3 mm.

O *limite de retracção* (LR) é o teor de água para o qual o material se passa a comportar como um sólido, isto é, é o ponto de transição do estado semi-sólido para o estado sólido.

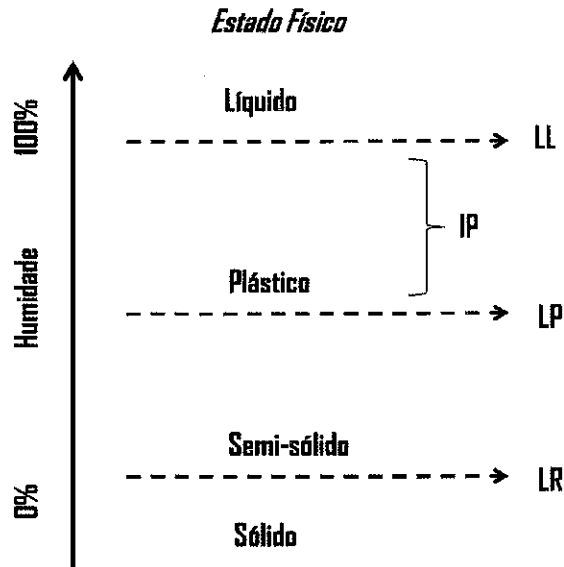


Figura 24 - Diagrama ilustrativo dos limites de consistência.

Com base no limite de liquidez e no limite de plasticidade, Atterberg definiu um índice que permite avaliar a plasticidade de uma argila. Este índice denomina-se por índice de plasticidade (IP) e corresponde à diferença entre o limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP):

### 2.5.2. Expansibilidade

A expansibilidade linear é a propriedade física inversa da retracção linear (Callister, 2002). Pretendeu-se medir as variações de volume (em %) das amostras em cru e após calcinação.

Tendo sido utilizado dois diâmetros ( $d_1$  e  $d_2$ ) para o cálculo destas variações, uma vez que as amostras não apresentam um comportamento ideal, em termos de volume, de uma esfera perfeita (influência da gravidade). Foi utilizado uma craveira com um erro associado de 0,01mm para a medição dos diâmetros. Tendo sido

escolhidos para a medição dois planos perpendiculares seguindo sempre o mesmo critério que melhor representam o volume do agregado produzido (fig.25).

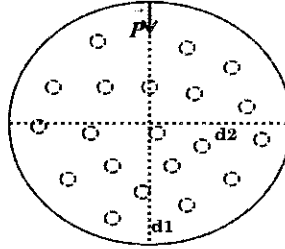


Figura 25 - Ilustração de agregado e escolha dos diâmetros para cálculo da expansibilidade.

A expansibilidade,  $\% \overline{exp}$  pode ser calculada a partir da equação 9:

$$\% \overline{exp} = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{d_{1calcinado,i} - d_{1crú,i} + d_{1calcinado,i} - d_{1crú,i}}{2} \right)}{n} \times 100 \quad (\text{eq. 9})$$

sendo  $d_{1calcinado,i}$  e  $d_{2calcinado,i}$  os diâmetros das amostras após ciclo térmico e  $d_{1crú,i}$  e  $d_{2crú,i}$  os diâmetros em cru após secagem. A análise foi feita para um conjunto de n amostras.

### 2.5.3. Densidade aparente

A densidade de um corpo é definida pelo quociente entre a massa e o volume desse corpo. O cálculo da massa de um corpo é medida directamente, no entanto, o volume de um objecto medido a partir do comprimento, largura e espessura é limitado em precisão porque as superfícies não são perfeitas, portanto devemos considerar as suas irregularidades, como pequenas fracturas, fissuras e poros externos e internos, que se comunicam com a superfície e/ou são isolados dentro da estrutura, respectivamente.

O cálculo do volume de sólidos irregulares para determinação da densidade não pode ser efectuado por medida directa de suas dimensões; a sua determinação poderia ser feita a partir do princípio de Arquimedes, no entanto, como os agregados produzidos têm uma densidade inferior à da água esta técnica torna-se impraticável. A medição do volume dos agregados foi feita, a partir, da deslocação de areia fina numa proveta.

Na determinação da densidade de um material poroso é necessário considerar a existência das definições de densidade real e densidade aparente. A densidade aparente é o valor encontrado quando se considera o volume de determinado sólido considerando todos os poros presentes e na densidade real, somente se considera o volume de matéria sólida, não sendo considerados os poros presentes na amostra sólida. Quando os espaços dos poros são incluídos nas medidas de volume de um material poroso, mede-se a densidade aparente. O volume medido pelo método da densidade real é sempre menor que o medido pelo método da densidade aparente (Webb, 2001). A densidade aparente,  $\rho_{aparente}$  pode assim ser determinada a partir da equação 10:

$$\rho_{aparente} = \frac{M}{V_f - 200} \text{ (eq.10)}$$

Onde  $M$  é a massa que foi calculada após secagem, a fim de evitar a absorção de água; e  $V_f$  o volume deslocado medido numa proveta contendo 200mL de areia fina. A determinação da densidade foi feita com um mínimo de 6 corpos.

#### 2.5.4. Absorção de água

A determinação da absorção de água em agregados leves permite verificar a capacidade impermeabilizante da superfície vítrea formada, uma vez que quantifica a porosidade aberta nas amostras (Holm, 1994; Merikallio, 1996).

A absorção de água foi determinada segundo o seguinte procedimento:

- i) Secagem das amostras durante duas horas a 120°C e posterior pesagem ( $M_{seco}$ );
- ii) Colocou-se as amostras em água fervente durante 1h sendo posteriormente transferidas para água fria durante 30 minutos;
- iii) Remoção da água superficial seguida de nova pesagem ( $M_{húmido}$ ).

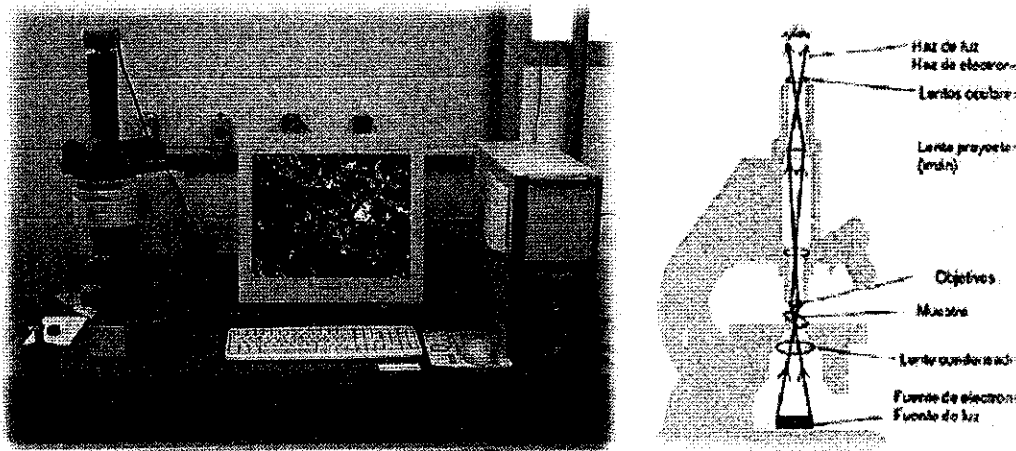
O cálculo da absorção de água, %AA pode ser determinado a partir da equação 11:

$$\%AA = \frac{M_{húmido} - M_{seco}}{M_{húmido}} \times 100 \text{ (eq.11)}$$



### 2.5.5. Análise morfológica e microestrutural

A observação morfológica e microestrutural (fig.26) dos agregados produzidos permitem complementar as técnicas utilizadas anteriormente e retirar algumas ilações relativamente a estas. Pretende-se obter agregados cuja fase vítrea formada esteja “dispersa” pela superfície do agregado produzido, isto é, a fase vítrea deve acompanhar a evolução dos agentes porogéneos com ausência de poros exteriores no sentido de minimizar a absorção de água. Além disso, a microestrutura interna dos agregados deve ter cavidades de dimensões reduzidas, bem distribuídas e não interligadas com vista a um bom desempenho mecânico (Holm, 1994; Santoshi, 2004).



**Figura 26** – Ilustração do aparato e princípio físico do microscópio óptico para a análise microestrutural.



**Capítulo III**

---

**CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

### 3. Caracterização das matérias-primas

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização completa das argilas e beneficiação dos agregados produzidos. Os resultados estão divididos em três grupos distintos:

- Matérias-primas da produção da unidade industrial de Avelar, onde estão incluídas as argilas Rascoia (R), Sorgila (S) e será incluído neste grupo o Caulino (C), e o Carbonato de cálcio (CC) que serão os “aditivos” em estudo para a possível resolução do problema proposto;
- Amostras da produção da unidade industrial de Avelar, G1, G2, G3e G4 são amostras de boa produção; e B1 e B2 são amostras que apresentam problemas;
- Amostras da produção do grupo Saint-Goiban (SG) da Noruega (N), Polónia (P) e Dinamarca (D). Nas amostras da Noruega foram caracterizadas as matérias-primas (N2 e N4) e duas amostras da produção (N1 e N3).

Serão apresentados, os resultados das seguintes análises:

- Análise mineralógica que consiste na identificação, por DRX, dos minerais e semi-quantificação das fases presentes das amostras total e agregados orientados para a fracção argilosa;
- Análise química onde se apresenta a percentagem em peso dos principais óxidos;
- Análise térmica que pretende prever o comportamento das amostras durante o aquecimento; na ATD-TG serão discutidas as principais reacções e respectiva perda de massa associada à dilatométrica que avalia os processos de expansão-retracção.
- Análise granulométrica, onde será discutida a importância do tamanho de partículas no processo.

### 3.1. Matérias-primas de Avelar

#### 3.1.1. Análise mineralógica

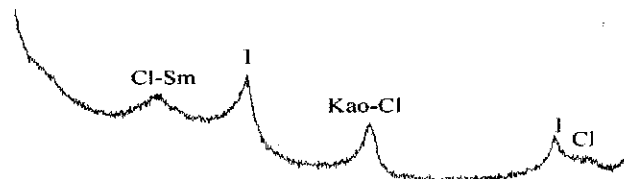
Nas materias-primas de Avelar, e recorrendo simultaneamente à tabela 2, na figura 27 estão representados os difractogramas de RX da amostra Rascoia: na amostra total os principais minerais identificados foram filossilicatos (Fil), quartzo (Qz), feldspato potassico (Fk), plagioclase (Pl), dolomite (Dol), hematite (Hm) e magnetite-maghemite (m-m). Os minerais argilosos identificados nesta argila foram ilite(II), esmectite (Sm), caulinite (Kao) e clorite (Cl). Na figura 28 estão representados os difratogramas de RX da amostra Sorgila: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, plagioclase e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta argila foram ilite, esmectite, caulinite e traços de clorite. Na figura 29 estão representados os difratogramas de RX da amostra Caulino: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldspato potássico, dolomite, anfíbolos (Anf), vestígios de hematite e magnetite-maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta argila foram caulinite, ilite, clorite e traços de esmectite.

Tabela 2 - Análise mineralógica das matérias-primas de Avelar.

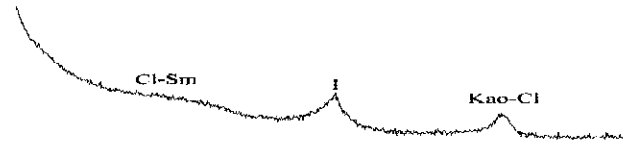
	fil*	Qz	Pl	Fk	Cal	Dol	Anf	Hm	m-m
R	53	25	4	4	0	8	0	2	4
S	43	53	4	0	0	0	0	Tr	Tr
C	60	30	0	6	0	2	2	0	0
		II	Sm	Kao	Cl	% minerais argilosos (para base de 100)			
		67	8	19	6				
		41	39	20	Tr				
		10	Tr	84	6				

**Rascoia**

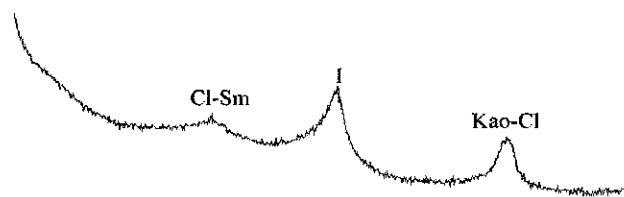
a)  
Natural



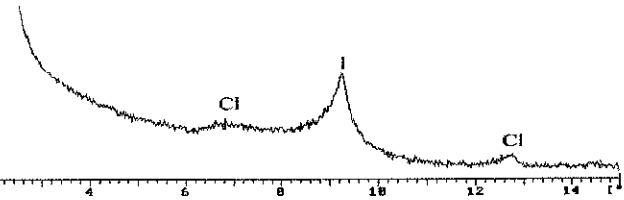
Glicolada



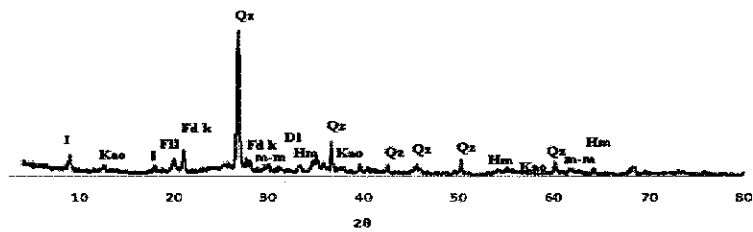
300°C



500°C



b)

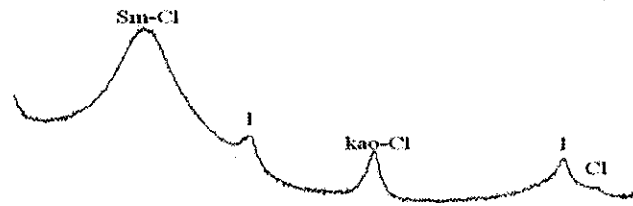


**Figura 27** - Difractogramas de RX da amostra Rascoia para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada, 300°C e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total. Sm: Esmectite, I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl: Plagioclase, Fk: Feldspato potássico, Hm: Hematite, m-m: magnetite-maghemite.

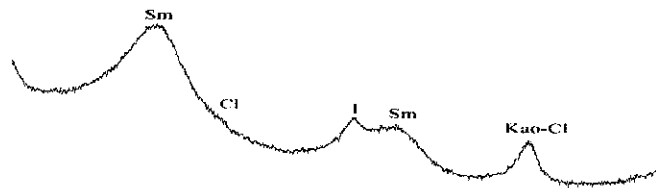
**Sorgila**

a)

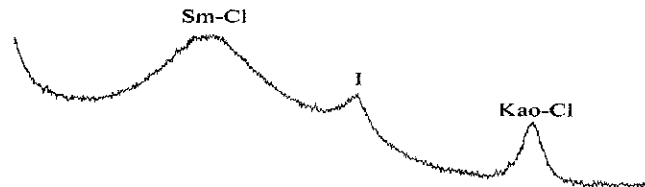
Natural



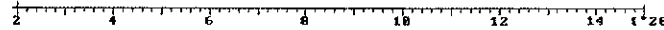
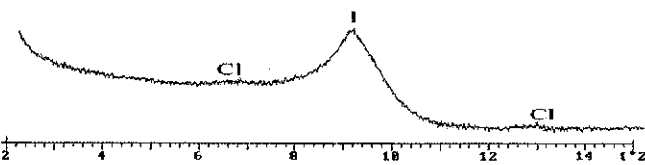
Glicolada



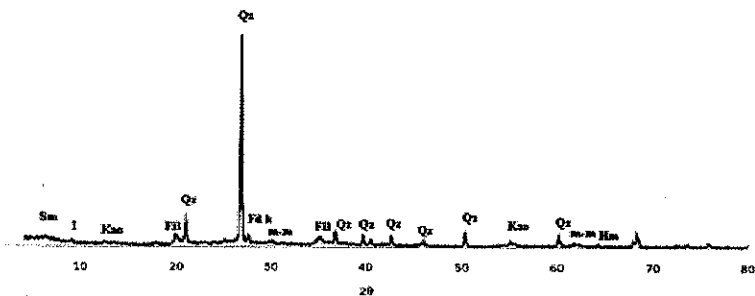
300°C



500°C



b)

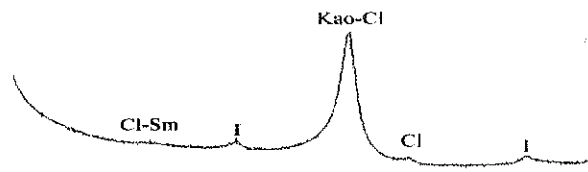


**Figura 28** - Difratogramas de RX da amostra Sorgila para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada, 300°C e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total. Sm:Esmectite, I:Illite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz:Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-maghemite.

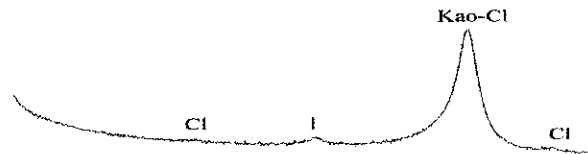
**Caulino**

a)

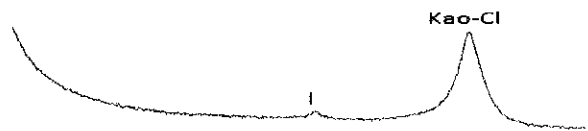
Natural



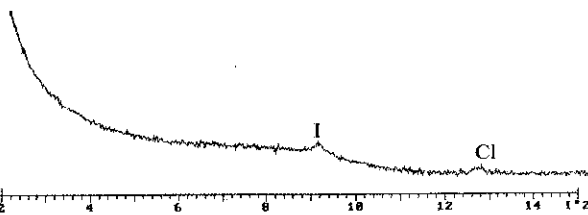
Glicolada



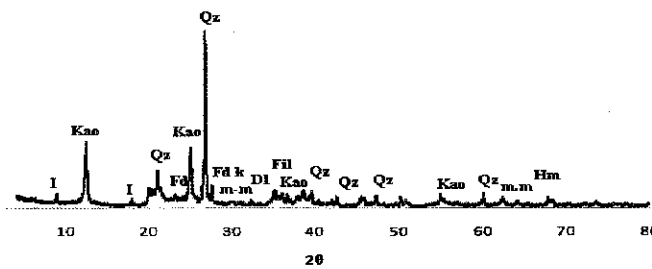
300°C



500°C



b)



**Figura 29** - Difractogramas de RX da amostra Caulino para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada, 300°C e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total. Sm: Esmectite, I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk: Feldspato potássico, DI: Dolomite, Anf: Anfíbulas, Hm: Hematite, m-m: magnetite-maghemite.



### 3.1.2. Análise química

Verifica-se que a amostra rascoia (R) é uma argila mais gorda (maior plasticidade), visto ter maior percentagem de filossilicatos (componente plástica das argilas) e têm menor percentagem de quartzo e outros componentes duros. A argila R apresenta uma tonalidade mais avermelhada que a S, sugerindo uma percentagem maior de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como se pode constatar na análise de FRX (9,4% e 5,2%, para R e S, respectivamente) e pela a quantidade de minerais hematite (2%) e m-m (4%) na argila R em detrimento dos vestígios identificados de minerais associados ao ferro que são responsáveis pelas reacções de redução que ocorrem a altas temperaturas e fonte importante de gases que são aprisionados na massa vítrea (tab.3). Em termos de feldespatos, na argila R identificou-se feldespato potássico (4%) e plagioclase (4%) verificando-se que a argila S apresenta a mesma percentagem em plagioclase (4%) e vestígios de feldespato potássico. Por observação na FRX, verifica-se, de facto, uma maior percentagem de  $\text{K}_2\text{O}$  em R (4%) relativamente a S (2,5%), verificando-se também a coerência entre a plagioclase (4%) e a percentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,2%), respectivamente para ambas as argilas. Em R, a presença de dolomite (8%), está associada ao  $\text{MgO}$  (5,1%) e  $\text{CaO}$  (1,4%) verificando-se que a maior percentagem de  $\text{MgO}$  de R, relativamente a % $\text{MgO}$  (2,4) de S está associada à dolomite. Não se pode aferir nada relativamente à quantidade de matéria orgânica de cada argila, a partir da identificação e quantificação dos minerais presentes nas argilas sem recorrer às análises ATD/TG e dilatométrica. No entanto, a partir da LOI verifica-se que R (6,1%) têm uma maior perda ao rubro que a S (4,8%) sendo estes valores resultantes da perda de todos os voláteis durante o aquecimento, incluindo a matéria orgânica. Podemos, no entanto, relacionar estes valores com a quantidade de certos minerais que conduzem à libertação destes. Assim em R, a maior percentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  associada ao minerais Hm (2%) e m-m (4%) e dolomite (8%), relacionada com o teor de  $\text{MgO}$  (5,1%) sugere uma maior formação de voláteis. Relativamente aos minerais argilosos, a argila R caracteriza-se por ser uma argila mais illítica (67%) enquanto que a argila S é mais esmectítica (39%). Em termos gerais pode-se dizer que S em termos argilosos é mais expansiva que R devido às características e ao comportamento térmico.

**Tabela 3** - Análise química das matérias-primas de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
<b>R</b>	52.7	19.9	9.4	5.1	1.4	0.2	4.0	0.8	0.2	6.1
<b>S</b>	61.8	20.5	5.2	2.4	1.3	0.2	2.5	1.0	0.1	4.8
<b>C</b>	52.1	31.7	3.6	0.2	0.1	0.1	2.4	0.4	0.1	9.3

### 3.1.3. Análise granulométrica

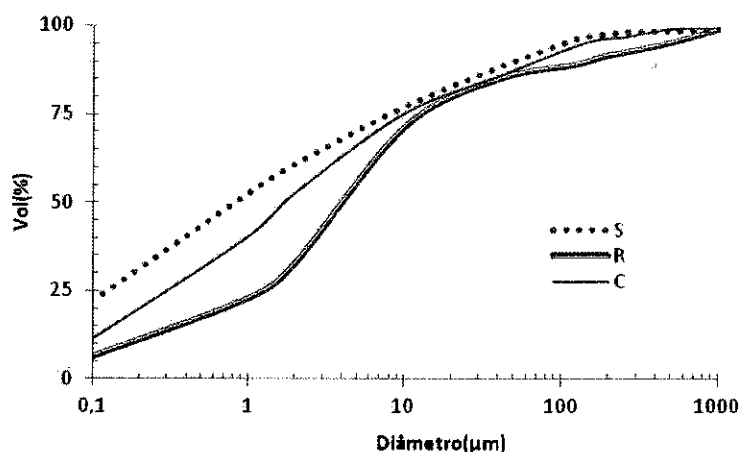
As amostras de argilas R e S caracterizadas neste ponto não sofreram o processo de envelhecimento e, por isso, conservam as propriedades de granulidade relativas ao meio em que foram retiradas.

A fracção argilosa dos filossilicatos é regra geral correspondente ao diâmetro esférico equivalente inferior a 2µm, o silte compreende as partículas cujo d.e.e. se situa entre os 2µm e 63µm e a areia as partículas cujo d.e.e. se situa entre 63µm e 2mm.

Assumindo esta divisão estima-se que a amostra S possui 61% de minerais argilosos, e R, 33%. Em relação à fracção siltosa resultam teores de 28, 52 % para S e R, respectivamente. E a fracção arenosa é constituída por teores de 11 e 15% para S e R, respectivamente (fig.30).

A partir desta divisão e calculando o valor médio de partícula ( $\Phi_m$ ) verifica-se que a amostra R é constituída por partículas mais grosseiras ( $\Phi_m=4-5\mu\text{m}$ ) que S ( $\Phi_m=1\mu\text{m}$ ). Através da análise semi-quantitativa verifica-se que apesar da amostra S, ter mais quartzo (41%) em relação à amostra R (19%), a amostra R apresenta maiores teores em feldspatos, carbonatos e óxidos de ferro podendo estes contribuir de forma mais significativa para um aumento do tamanho médio de partícula pois a amostra R tem maior teores de fracção siltosa e arenosa. Como foi descrito anteriormente é feito um teste para garantir a partir de processos mecânicos a granulometria inferior a 1mm e importa ainda referir que o processo de envelhecimento tem uma importância relevante no controlo da granulometria. Assim, verifica-se que a amostra S, em termos de granulometria é uma argila mais reactiva devido à sua finura, e por isso, as transformações associadas ocorrem a temperaturas inferiores relativamente a amostra R.

As percentagens da amostra C para a fracção argilosa é 49%, a fracção de silte é 38%, e a fracção arenosa é 13%.



**Figura 30** - Análise granulométrica das matérias-primas da produção de Avelar, R: Rascoia, S: Sorgila e C: Caulino.

#### 3.1.4. Análise térmica

Recorrendo à análise TD/TG (fig.31) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 180°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico e com perda de massa associada. Esta transformação está relacionada com a eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas das argilas. Assim, até os 100°C ocorre a eliminação das águas higroscópicas e no intervalo de temperaturas entre os 100°C e os 200°C ocorre a eliminação das águas zeólitas, verificando-se perda de massa (1,8%).

- Regista-se aos 425°C uma reacção exotérmica que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 1,5%.

- Aos 600°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (2%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite e ilite).

- Entre a temperatura dos 800-900°C verifica-se dois picos endotérmicos com perda de massa que se deve à decomposição dos carbonatos: o carbonato de cálcio decompõe-se a cerca de 850°C, e o carbonato de cálcio a 810°C. A perda de massa associada é de 0,8%.

- A 900°C existe uma reacção ligeiramente exotérmica resultado da formação de mulite.

- Acima desta temperatura existe uma estagnação relativamente à perda de massa até à temperatura final (1200°C). Esta reacção é associada à redução do óxido de ferro, cuja presença é desejável em argilas piroexpansivas.

Por análise dilatometria da amostra R (fig.32) verifica-se que existe uma expansão gradual inicial até cerca dos 800°C associada ao efeito da temperatura que origina o aumento do grau de agitação das moléculas e, conseqüente aumento na distância média entre as mesmas. Estes processos de dilatação térmica sobrepõem-se aos processos de retracção até cerca dos 880°C. A partir desta temperatura verifica-se uma retracção ligeira progressiva até cerca dos 1000°C que pode-se dever à decomposição dos carbonatos que contraria a extensa retracção que se verifica posteriormente até à temperatura final.

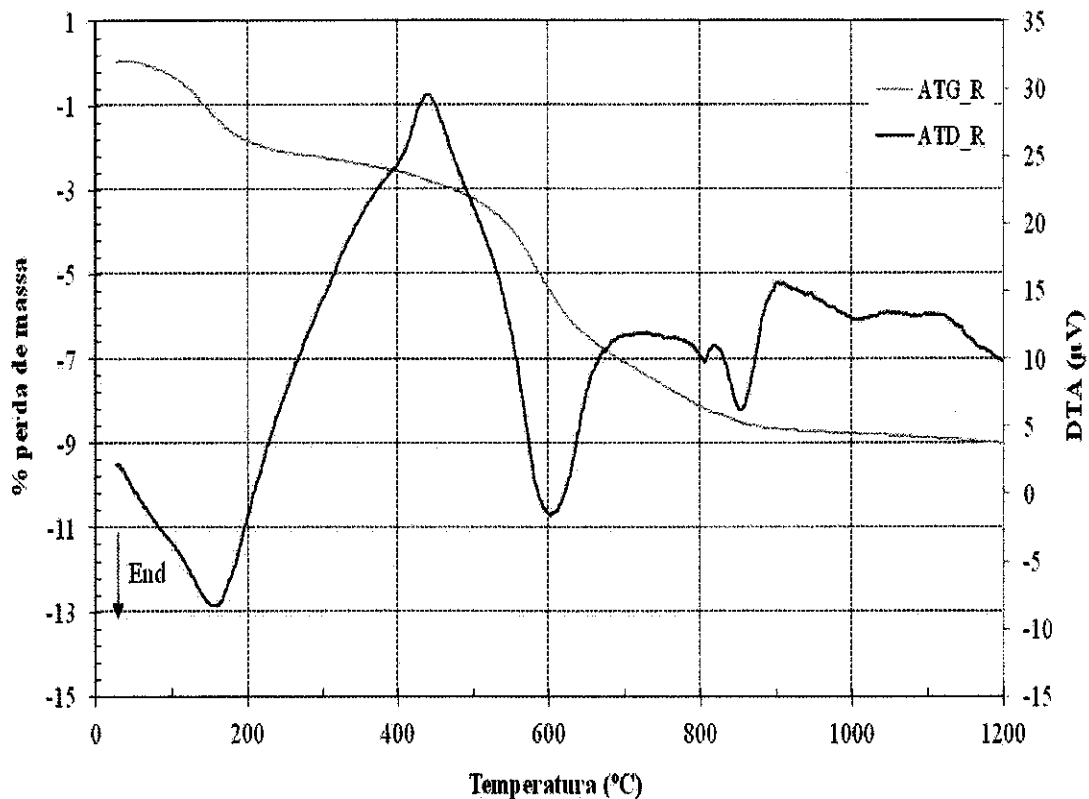
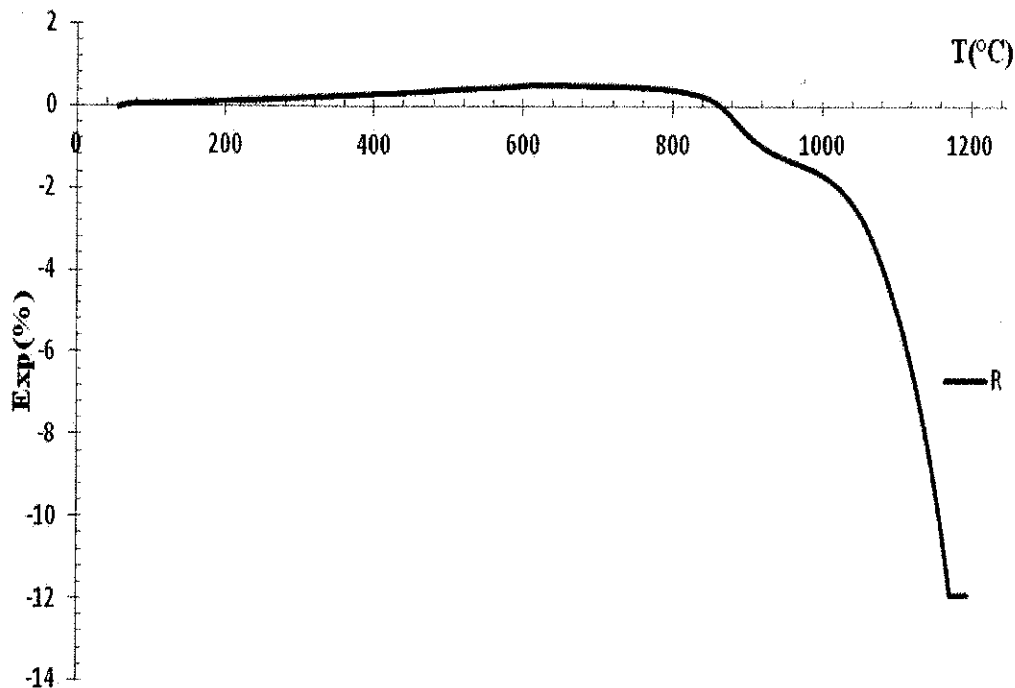


Figura 31 - Análise TD-TG da argila R: Rascoia.



**Figura 32** - Análise dilatométrica da argila Rascoia.

Recorrendo à análise TD/TG (fig.33) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 190°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico e com perda de massa associada. Esta transformação está relacionada com a eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas das argilas. Assim, até os 100°C ocorre a eliminação das águas higroscópicas e no intervalo de temperaturas entre os 100°C e os 200°C ocorre a eliminação das águas zeolíticas, verificando-se uma perda de massa (4,6%)

- Regista-se aos 430°C uma reacção exotérmica que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 0,8%.

- Aos 573°C verifica-se um ligeiro ponto exotérmico associado à transformação quartzo alfa em beta. Recorrendo à análise mineralógica verifica-se que existe uma percentagem considerável de quartzo livre (41%) na amostra.

- Aos 590°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (2,4%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (9%) e ilite (18%)).

- Entre a temperatura dos 780-900°C verifica-se dois picos endotérmicos com perda de massa que se deve à decomposição dos carbonatos: o carbonato de cálcio decompõe-se a cerca de 860°C, e o carbonato de magnésio a cerca de 780°C. A perda de massa total associada é de 0,4%.

- A 900°C existe uma reacção exotérmica resultado do início da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra S (fig.34) verifica-se que existe uma retracção inicial acentuada até aos 200°C que corresponde, como se observa por ATD/TG, à eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas pelo facto de esta argila possuir maior plasticidade. Recorrendo à análise mineralógica da fracção argilosa verifica-se que as diferenças principais entre R e S é o maior teor em S de esmectite (17%) relativamente à percentagem de illite. Como foi discutido anteriormente na esmectite, a presença de moléculas de água no espaço entre camadas contribui para uma maior plasticidade; estas moléculas de água tanto podem estar associadas à hidratação dos catiões de troca (sendo removidas entre 120 e 250°C) bem como, estar adsorvidas na superfície externa e interna dos cristais (removidas a 120°C).

A partir dos 200°C verifica-se que existe uma expansão gradual como se verificou em R até cerca dos 850°C que está associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura (aumento do grau de agitação das moléculas e consequente aumento na distância média entre as mesmas). A partir do 850°C verifica-se uma retracção progressiva que é mais acentuada que em R até cerca dos 1000°C que pode-se dever à decomposição dos carbonatos (S tem menor teor em carbonatos, e por isso, a retracção neste intervalo ser mais acentuada) que contraria a extensa retracção que se verifica posteriormente até à temperatura final. A retracção acentuada é o resultado do início das reacções de fusão que propiciam e aceleram as reacções no estado sólido reduzindo o volume de poros.

Verifica-se ainda que R, relativamente a S, apresenta maiores teores de feldspatos e menor teores de quartzo e, por isso, observa-se que em R, a 1180°C existe, uma fusão do material enquanto em S, não existe fusão até 1190°C (temperatura máxima de ensaio).

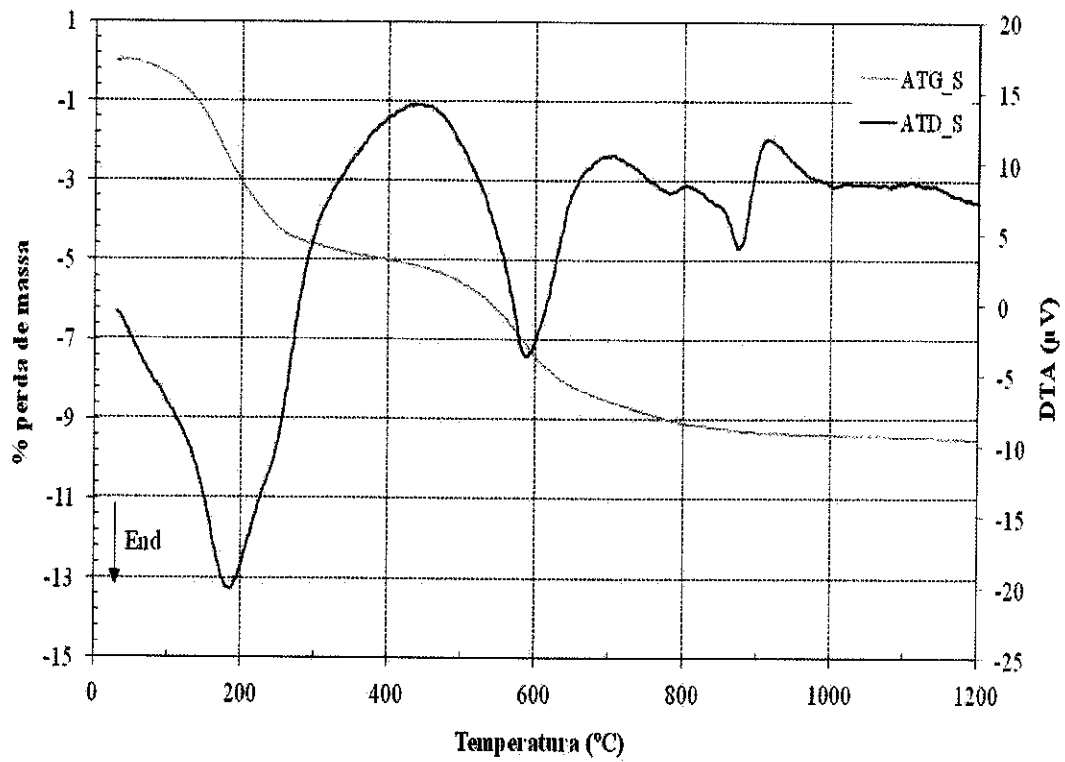


Figura 33 - Análise TD-TG da argila S: Sorgila.

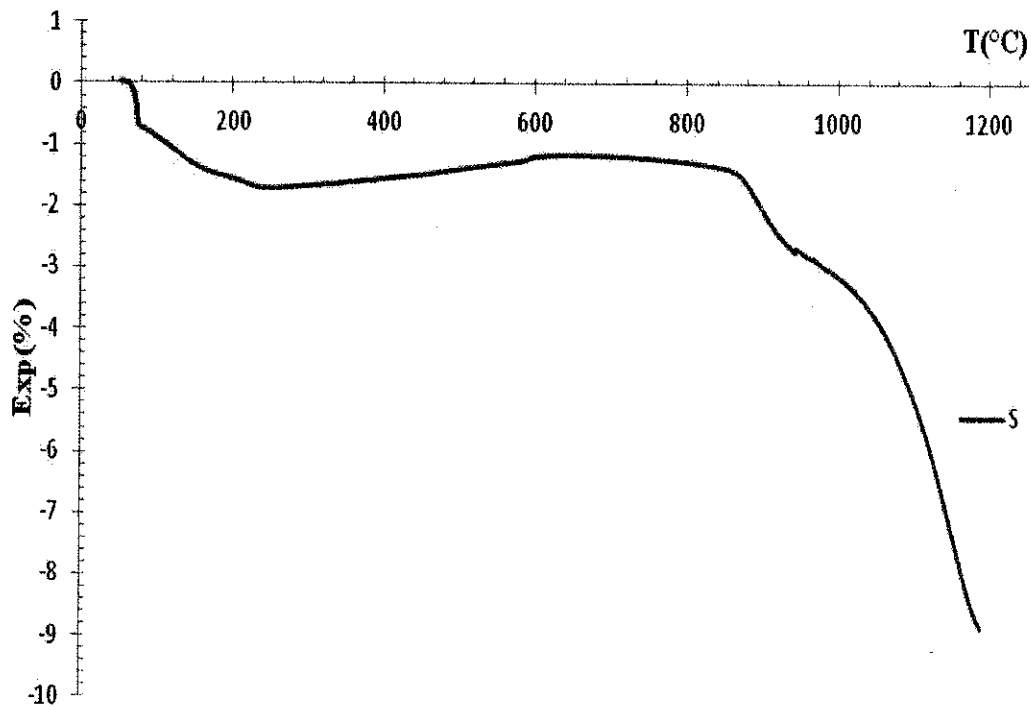


Figura 34 - Análise dilatometria das matérias-primas da produção de Avelar. S: Sorgila.

Recorrendo à análise TD/TG (fig.35) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico ligeiramente endotérmico (160°C) e com perda de massa associada. Esta transformação está relacionada com a eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas das argilas. Assim, até os 100°C ocorre a eliminação das águas higroscópicas e no intervalo de temperaturas entre os 100°C e os 200°C ocorre a eliminação das águas zeolíticas, verificando-se uma perda de massa (1,8%).

- Regista-se aos 410°C uma reacção exotérmica que esta associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 1%.

- Aos 600°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (4%) que esta associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (50%) e illite (6%)).

- A 990°C existe uma reacção exotérmica resultado da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra C (fig.36) verifica-se que existe uma expansão inicial até aos 520°C associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura. Como se observa por ATD/TG, a eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas não têm uma influência como em S, pelo facto de esta argila possuir uma percentagem elevada de quartzo (30%) e caulinite (50%). Na caulinite a energia das ligações é alta, de modo que os grupos OH são eliminados entre 500° e os 700°C à pressão normal. Verifica-se que a esta temperatura (520°C) ocorre uma retracção considerável (1,6%) até cerca dos 800°C resultado da desidroxilação da caulinite como se registou por ATD/TG. Entre os 800°C e 940°C não existe qualquer variação no provete dado que não se regista por ATD/TG nenhuma transformação. É a partir desta temperatura (940°C) que se verifica nova retracção (2%) resultado do início da formação da mulite até 1020°C. A partir de 1120°C ocorre retracção acentuada até à temperatura final. A retracção acentuada é o resultado do início das reacções de fusão que propiciam e aceleram as reacções no estado sólido reduzindo o volume de poros.



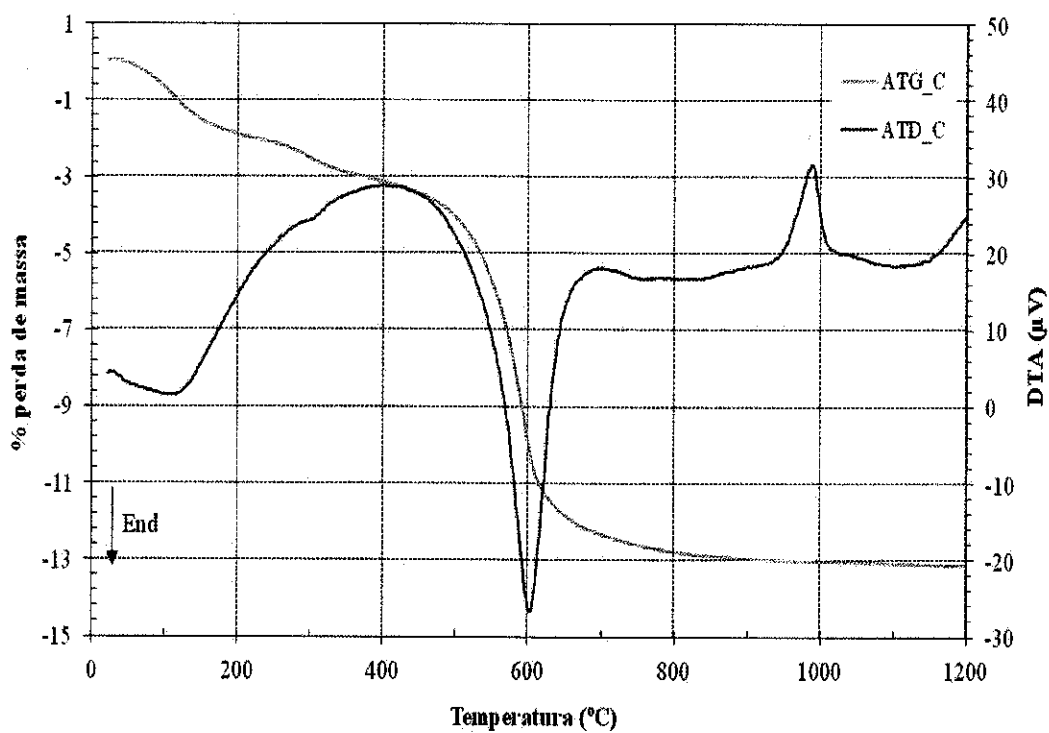


Figura 35 - Análise ATD-TG da areia caulínica.

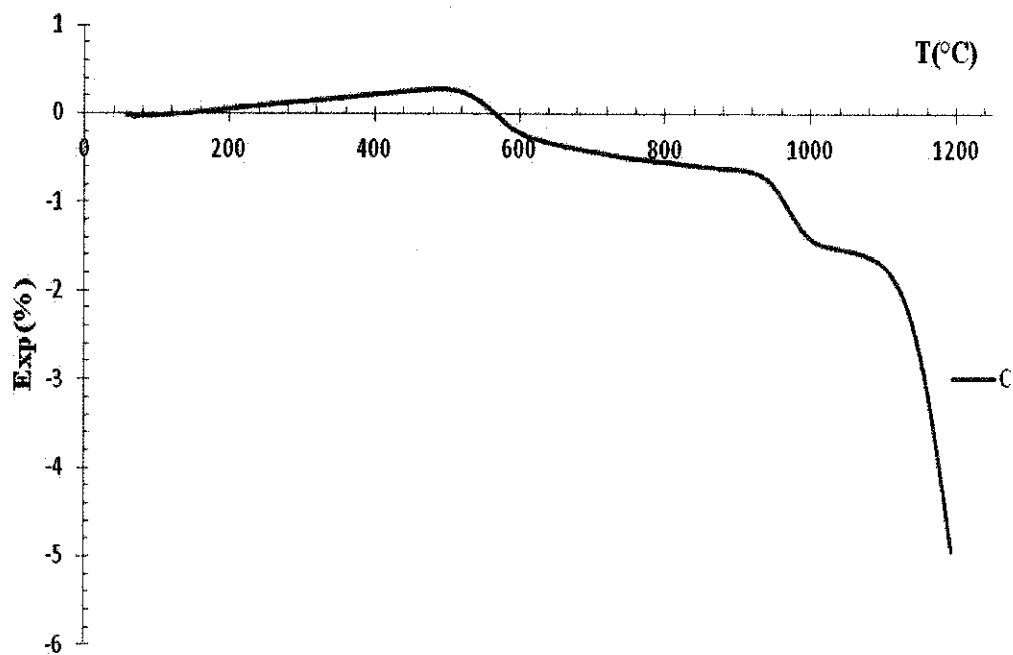


Figura 36 - Análise dilatometria da areia caulínica.

## 3.2. Amostras de produção de Avelar

### 3.2.1. Análise mineralógica

Nas amostras da produção de Avelar, e recorrendo simultaneamente à tabela 4, na figura 37 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção G1: na amostra total os principais minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, plagioclase, calcite e hematite e vestígios de magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 38 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção G2: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, plagioclase, calcite, dolomite, hematite e vestígios de magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 39 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção G3: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, plagioclase, calcite, hematite e vestígios de magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e traços de clorite.

Na figura 40 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção G4: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, plagioclase, calcite, dolomite e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 41 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção B1: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, calcite, dolomite, hematite e vestígios de magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 42 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção B2: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldespato potássico, calcite, dolomite, hematite e vestígios de magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

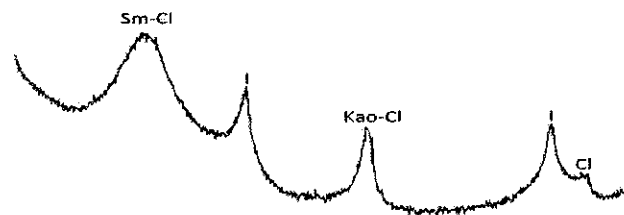
**Tabela 4** - Análise mineralógica das amostras da produção de Avelar.

	Fil*	Qz	Pl	Fk	Cal	Dol	Anf	Hm	m-m
G1	58	30	2	2	3	0	0	5	Tr
G2	54	25	3	3	12	2	0	1	Tr
G3	60	29	4	3	2	0	0	2	Tr
G4	62	28	3	2	3	2	0	Tr	Tr
B1	54	34	0	4	3	3	0	2	Tr
B2	55	28	3	3	6	2	0	4	Tr
		*Il	Sm	Kao	Cl	% Minerais argilosos (para base de 100)			
		52	28	13	7				
		49	31	16	4				
		45	33	22	Tr				
		49	29	16	6				
		41	32	17	10				
		60	18	22	Tr				

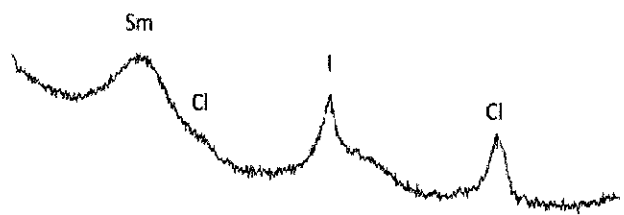
G1

a)

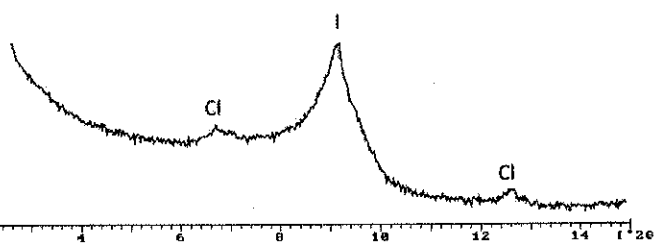
Natural



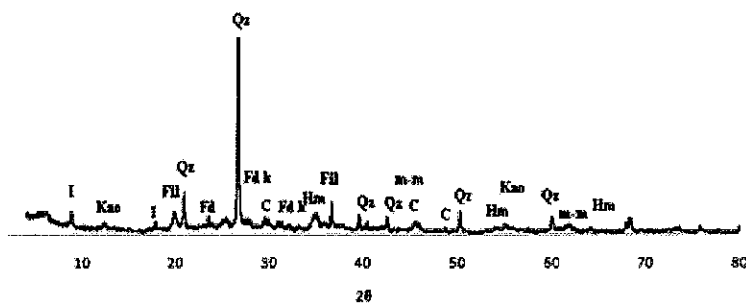
Glicolada



500°C



b)

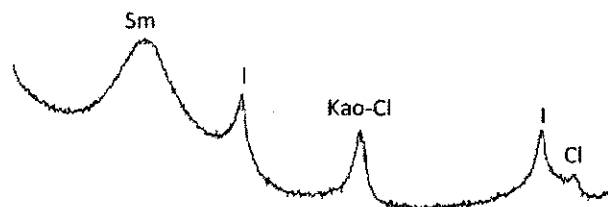


**Figura 37** - Difractogramas de RX da amostra G1 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada, 500°C, respectivamente) e b) Amostra total. I:Ilite, Sm:Esmectite, Cl:Clorite, Kao:Caulinite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk:Feldespato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

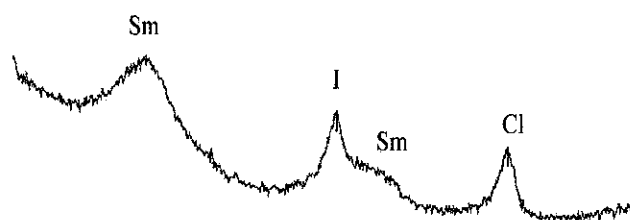
G2

a)

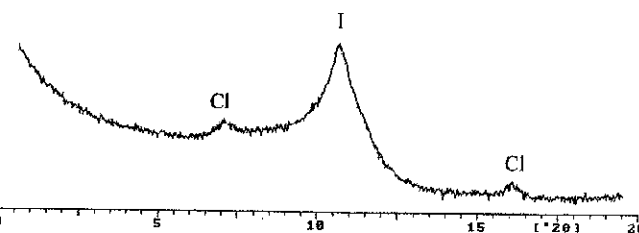
Natural



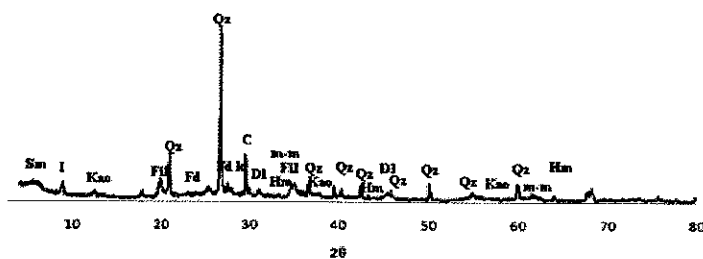
Glicolada



500°C



b)

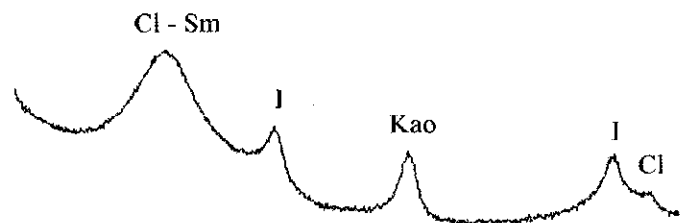


**Figura 38** - Difractogramas de RX da amostra G2 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm: Esmectite, I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk: Feldspato potássico, Pl: Plagioclase, C: Calcite, DI: Dolomite, Hm: Hematite, m-m: magnetite-manganite.

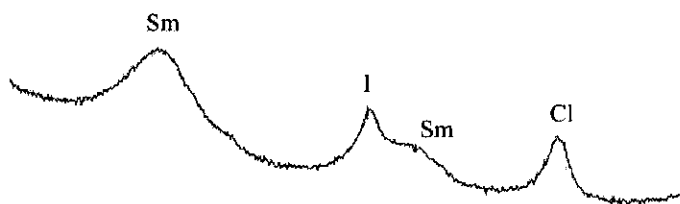
G3

a)

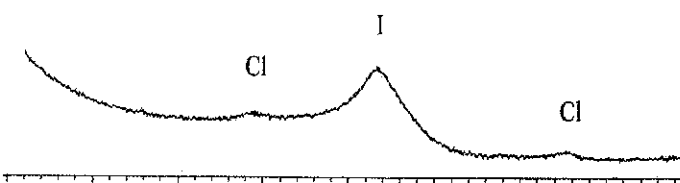
Natural



Glicolada

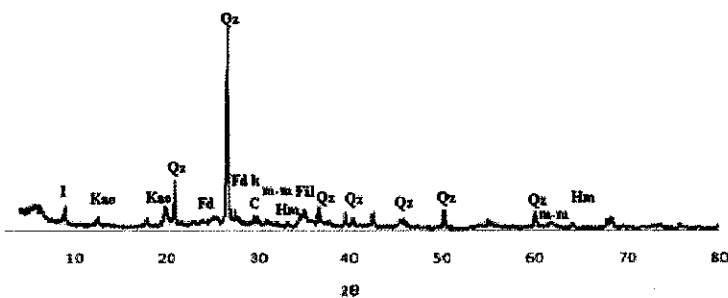


500°C



0 5 10 15 20 25

b)



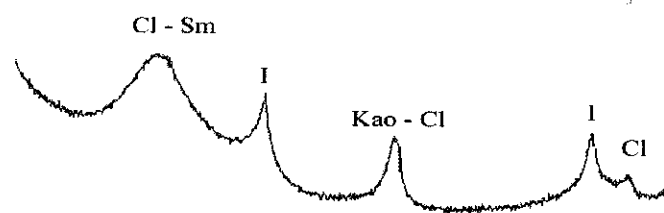
**Figura 39** - Difractogramas de RX da amostra G3 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm: Esmectite I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk: Feldspato potássico, Pl: Plagioclase, C: Calcite, Hm: Hematite, m-m: magnetite-manganite.

Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

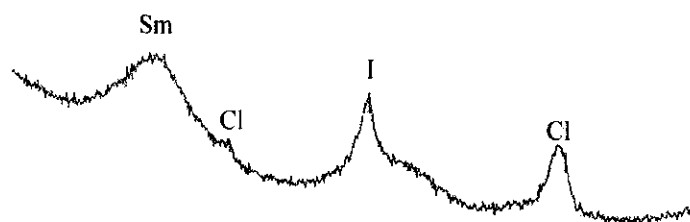
G4

a)

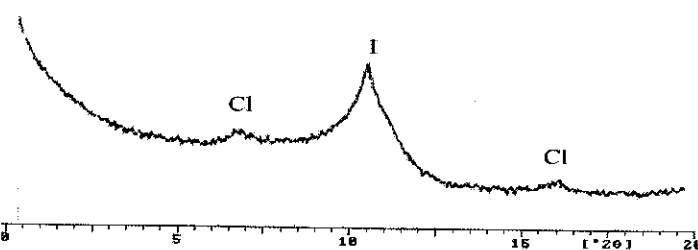
Natural



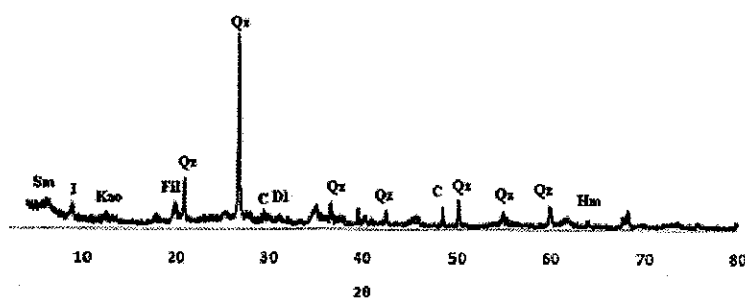
Glicolada



500°C



a)

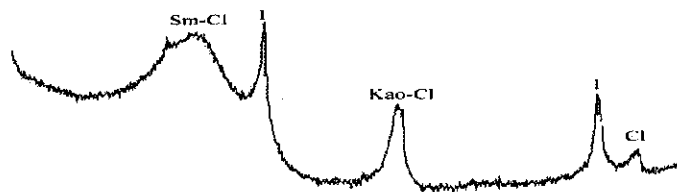


**Figura 40** - Difractogramas de RX da amostra G4 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmectite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk:Feldspato potássico, Pl:Plagioclase, C:Calcite, DI:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

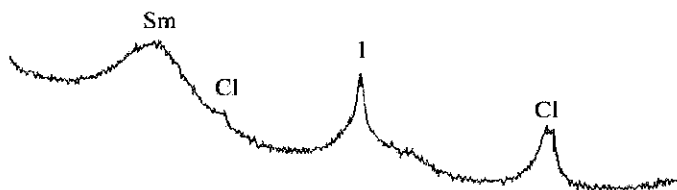
**B1**

a)

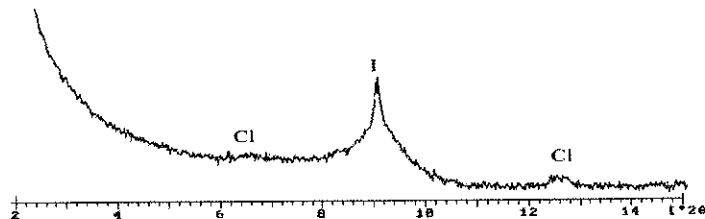
Natural



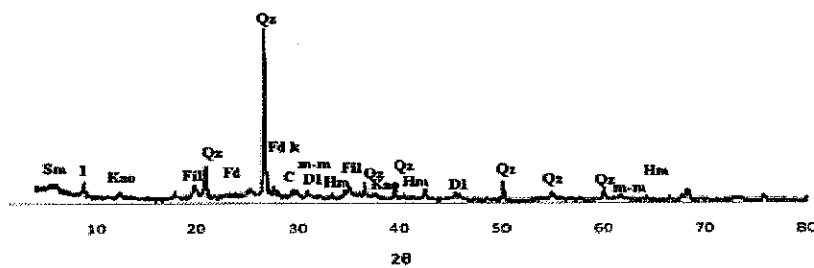
Glicolada



500°C



b)



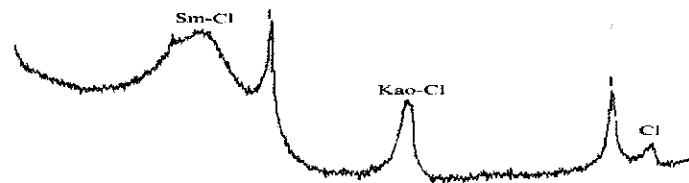
**Figura 41** - Difractogramas de RX da amostra B1 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm: Esmectite I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fdk: Feldspato potássico, C: Calcite, Dl: Dolomite, Hm: Hematite, m-m: magnetite-manganite.



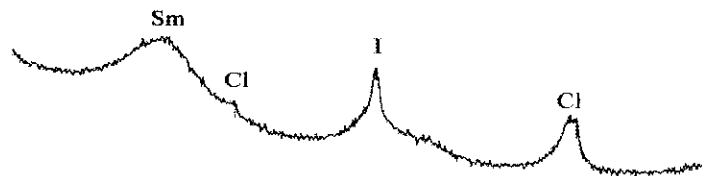
B2

a)

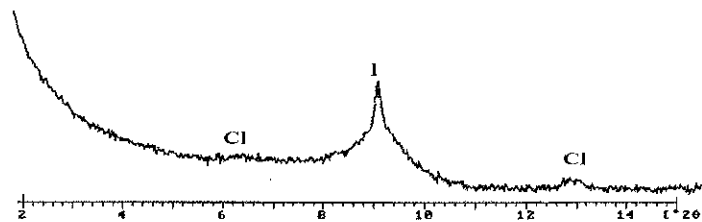
Natural



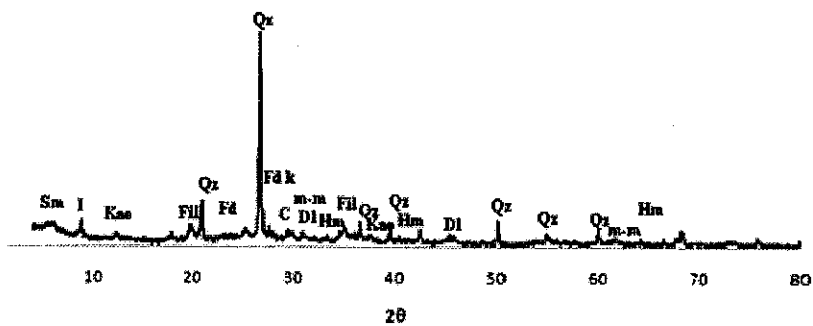
Glicolada



500°C



b)



**Figura 42** - Difractogramas de RX da amostra B2 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeectite I:illite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Fd:Feldspato potássico, C:Calcite, DI:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

### 3.2.2. Análise química

Os testes de expansão preliminar revelaram que as amostras de produção apresentam um perfil de expansibilidade de acordo com a seguinte ordem decrescente: G1 (81,9%), G2 (78,1%), G4 (76,3%), G3 (68,8%) e B1 (57,8%) para temperatura de queima de 1190°C (patamar 10min); não se verificou para B1 fusibilidade anormal, segundo o problema apresentado.

Nas amostras de boa produção, analisando comparativamente as amostras G1, G4 e G3 que apresentam uma composição mineralógica muito idêntica mas diferente comportamento em termos de expansibilidade, verifica-se que não existem alterações significativas nos filossilicatos, quartzo e calcite, identificando-se diferenças nas percentagens crescentes de feldspatos e diminuição do teor de óxidos de ferro. Assim, uma maior percentagem de feldspato pode criar uma fase vítrea mais espessa que contraria a expansão. Além disso, o decréscimo do teor de óxidos de ferro pode traduzir menor geração de gases necessários para a expansão.

Na amostra G2, não se podem tirar conclusões relativas às associações feitas anteriormente. No entanto, nesta amostra é visível uma percentagem considerável de calcite (12%) podendo-se retirar duas conclusões importantes:

(i) a primeira está relacionada com o facto desta percentagem ser bastante elevada e, não ter sido identificada nas matérias-primas. Recordo que as matérias-primas R e S caracterizadas não tem o mesmo tempo de envelhecimento, por isso não correspondem ao mesmo lote, podendo ter pelo menos um ano de diferença relativamente à extracção nos barreiros e, desta forma não são comparáveis em termos de composição química, plasticidade, etc, diferenças típicas de argilas comuns. Verifica-se que existem diferenças composicionais elevadas entre lotes distintos, o que podem originar variações na produção;

(ii) e uma vez que, a calcite é um agente porogéneo podem gerar-se quantidades variáveis de gases que, em algumas situações poderão criar uma estrutura interna demasiado porosa contribuindo negativamente nas características mecânicas do agregado produzido. Em G2, apesar de conter apenas 1% de hematite observa-se uma expansibilidade elevada, a segunda maior na série; possivelmente das quantidades de calcite (12%) e de dolomite (2%) poderão justificar a elevada expansibilidade.

### Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

Relativamente a B1, não existem alterações mineralógicas que justifiquem a fusibilidade que ocorre na fábrica, visto que a amostra contém, em termos de fundentes, 4% de feldespato potássico, vestígios de plagioclase e 2% de hematite teores que se enquadram com os valores registados para as amostras de boa produção.

**Tabela 5** – Análise química das amostras de produção de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
<b>G1</b>	56.06	19.99	6.01	4.01	1.91	0.18	3.04	0.80	0.18	7.32
<b>G2</b>	56.76	20.34	5.89	3.91	1.95	0.19	3.04	0.80	0.18	6.61
<b>G3</b>	56.41	20.92	6.08	3.98	1.71	0.20	3.03	0.84	0.17	6.40
<b>G4</b>	56.95	20.46	6.47	3.97	2.15	0.19	3.35	0.81	0.18	5.10
<b>B1</b>	55.80	19.86	5.83	3.69	2.38	0.24	2.93	0.80	0.18	7.37
<b>B2</b>	55,07	19.91	6.36	4.37	1.67	0.18	3.14	0.77	0.18	8.08

#### 3.2.3. Análise granulométrica

Na figura 43 está representada as curvas cumulativas relativas às amostras da boa produção G1 e G3 e da má produção B1 e B2. Foram ainda representadas graficamente as curvas cumulativas de G1 e B1 e G3 e B2 a fim de se analisar diferenças.

Se existem algumas diferenças quanto à análise química e mineralógica nas amostras da produção de Avelar verifica-se que não existe variações significativas no tamanho médio de partícula entre as amostras G e B e, entre o mesmo grupo de amostras (G e B). O tamanho médio de partícula estimado para as amostras G1, G3, B1 e B2 foi para todas as amostras de 2µm. As amostras caracterizadas foram já retiradas após envelhecimento e tratamento mecânico.

Esta semelhança sugere que as condições de preparação/ moagem, controlada na mesma fábrica são semelhantes e apresentam reprodutibilidade que se espera na produção e, por isso, as reactividades das misturas serão muito semelhantes.

Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

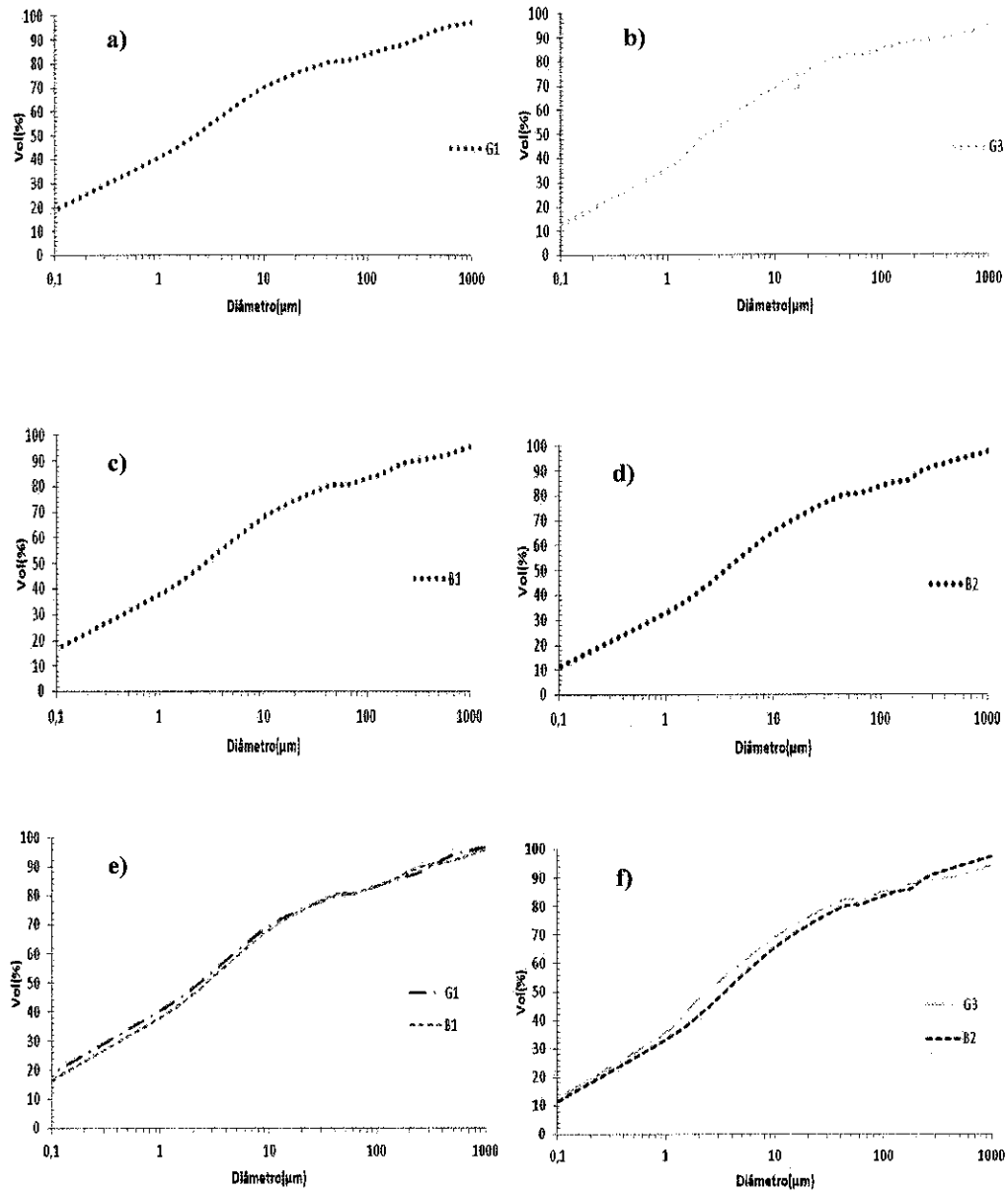


Figura 43 - Distribuição granulométrica das amostras de produção de Avelar: a) G1; b) G3; c) B1; d) B2; e) G1 e B1 e f) G3 e B2.

### 3.2.4. Análise térmica

Recorrendo à análise TD/TG (fig.44) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas para G1:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico (155°C) e com perda de massa associada. Esta transformação está relacionada com a eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas das argilas. Regista-se uma perda de massa de 5,4% que também se registou em G1;

- Regista-se entre os 350 - 425°C uma reacção exotérmica (pico assimétrico) que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 0,8% como se regista em G1;

- Aos 575°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (0,8%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (9%) e illite (22%));

- Entre a temperatura dos 750-900°C verifica-se dois picos endotérmicos com perda de massa que se deve à decomposição (descarbonatação) da dolomite, o carbonato de cálcio decompõe-se a cerca de 880°C, e o carbonato de magnésio a cerca de 750°C. A perda de massa total associada é de 0,4% (ligeiramente superior a G1 dado que contém maior teor em carbonatos);

- A 905°C existe uma reacção exotérmica resultado do início da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra B1 (fig.45) verifica-se que existe um comportamento semelhante a G1; uma retracção inicial (0,4%) até aos 200°C que corresponde, como se observa por ATD/TG, à eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas.

A partir do 200°C verifica-se que existe uma expansão gradual até cerca dos 800°C que está associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura (aumento do grau de agitação das moléculas e consequente aumento na distância média entre as mesmas). Aos 573°C existe uma expansão ligeira resultado da transformação quartzo alfa em beta. A partir do 850°C verifica-se uma retracção progressiva até cerca dos 1040°C que pode-se dever à decomposição dos carbonatos que contraria a extensa retracção que se verifica posteriormente até à temperatura final. A retracção acentuada é o resultado do início das reacções de fusão que propiciam e aceleram as reacções no estado sólido reduzindo o volume de poros.

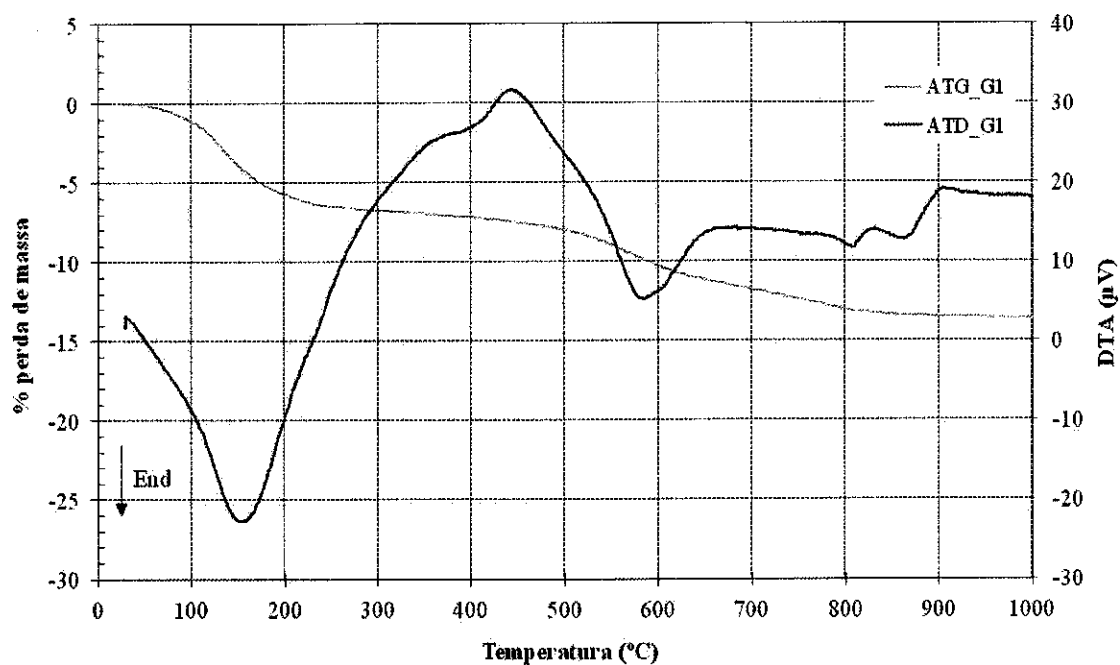


Figura 44 – Análise ATD/TG da amostra da produção de Avelar, G1.

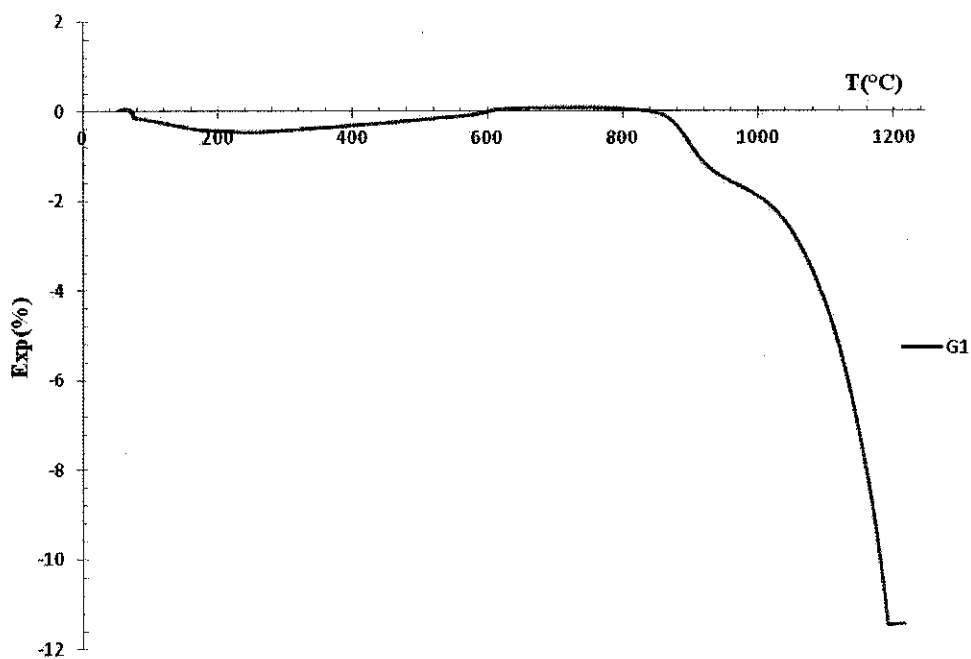


Figura 45 – Análise dilatométrica da amostra da produção de Avelar, G1.

### Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

Recorrendo à análise TD/TG (fig.46) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas para B1:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico (130°C) e com perda de massa associada. Regista-se uma perda de massa de 5,4% igual a que se registou na amostra G1;

- Regista-se entre os 350 - 425°C uma reacção exotérmica (pico assimétrico) que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 0,5%.

- Aos 580°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (0,8%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (9%) e illite (22%));

- Entre a temperatura dos 800-900°C verifica-se dois picos endotérmicos com perda de massa que se deve à decomposição dos carbonatos dolomite e calcite, o carbonato de cálcio decompõe-se a cerca de 880°C, e o carbonato de magnésio a cerca de 750°C. A perda de massa total associada é de 0,1%;

- A 905°C existe uma reacção exotérmica resultado do início da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra B1 (fig.47) verifica-se que existe uma retracção inicial (0,5%) até cerca dos 200°C que corresponde, como se observa por ATD/TG, à eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas.

A partir do 200°C verifica-se que existe uma expansão gradual até cerca dos 800°C que está associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura (aumento do grau de agitação das moléculas e consequente aumento na distância média entre as mesmas). Aos 573°C existe uma expansão ligeira resultado da transformação quartzo alfa em beta. A partir do 850°C verifica-se uma retracção progressiva até cerca dos 1040°C que pode-se dever à decomposição dos carbonatos que contraria a extensa retracção que se verifica posteriormente até à temperatura final.

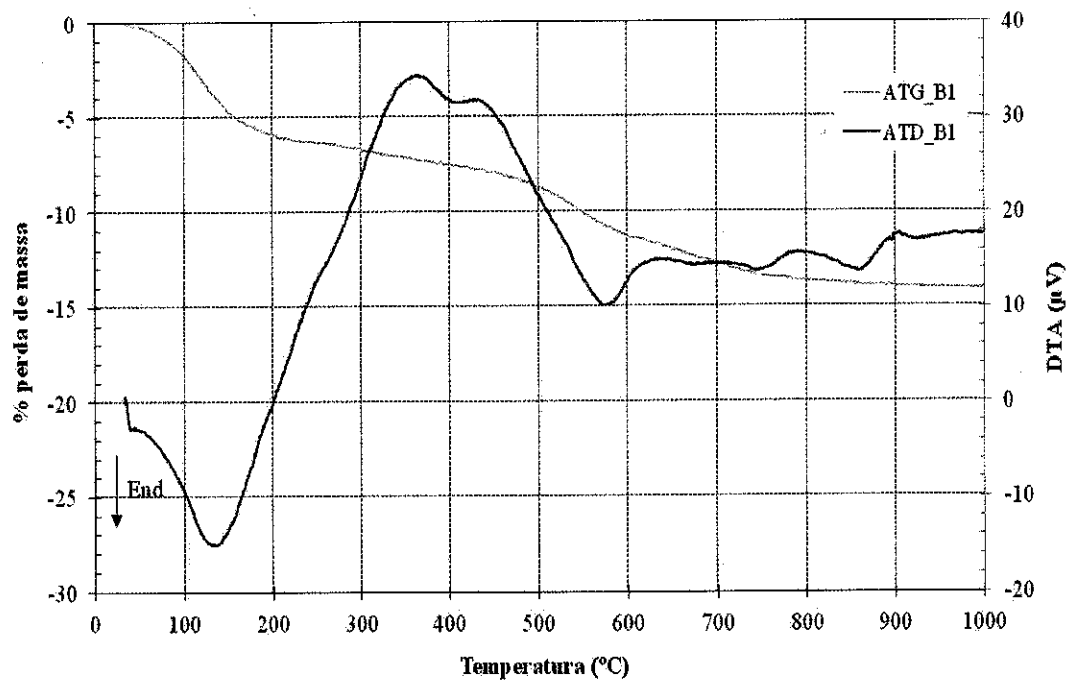


Figura 46 – Análise ATD/TG da amostra da produção de Avelar B1.

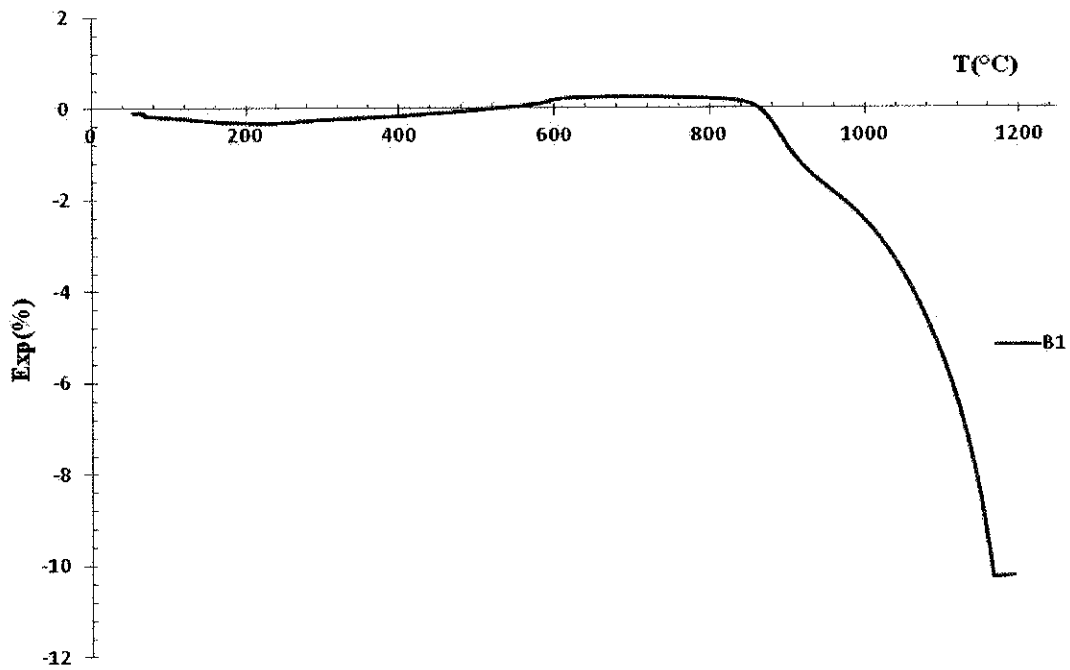


Figura 47 – Análise dilatométrica da amostra da produção de Avelar B1.



### **3.3. Amostras da produção Saint-Gobain**

#### **3.3.1. Análise mineralógica**

Nas amostras da produção SG, na figura 48 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção N1: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, plagioclase e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 49 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção N2: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, plagioclase e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 50 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção N3: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, plagioclase e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 51 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção N4: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, plagioclase, hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 52 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção D: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldspato potássico, plagioclase, calcite, dolomite, e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite e clorite.

Na figura 53 estão representados os difratogramas de RX da amostra da produção P: na amostra total os minerais identificados foram filossilicatos, quartzo, feldspato potássico, plagioclase, calcite, dolomite e vestígios de hematite e magnetite/maghemite. Os minerais argilosos identificados nesta amostra foram ilite, esmectite, caulinite, clorite e pirofilite(Pir).

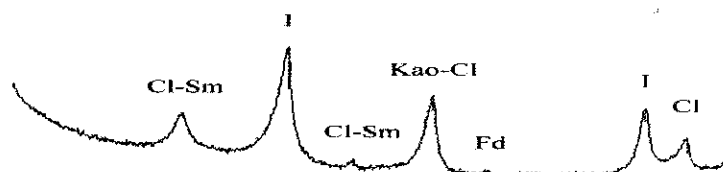
Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

Tabela 6 – Análise mineralógica das amostras de produção SG.

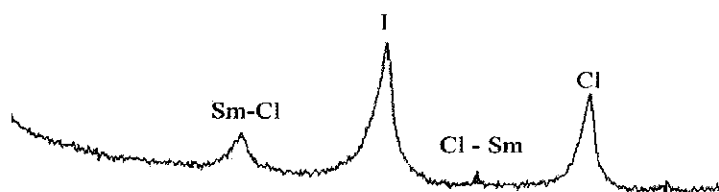
	Fil*	Qz	Pl	Fk	Cal	Dol	Hm	m-m
N1	26	36	38	0	0	0	Tr	Tr
N2	30	50	20	0	0	0	Tr	Tr
N3	30	50	20	0	0	0	Tr	Tr
N4	30	49	21	0	0	0	Tr	Tr
D	63	14	6	6	8	4	Tr	Tr
P	49	13	4	5	25	5	Tr	Tr
		%Il	Sm	Kao	Cl	Pir	% minerais argilosos (para base de 100)	
		65	2	7	26	0		
		71	3	8	18	0		
		60	1	2	37	0		
		74	2	4	20	0		
		39	27	31	3	0		
		47	16	12	18	7		

N1

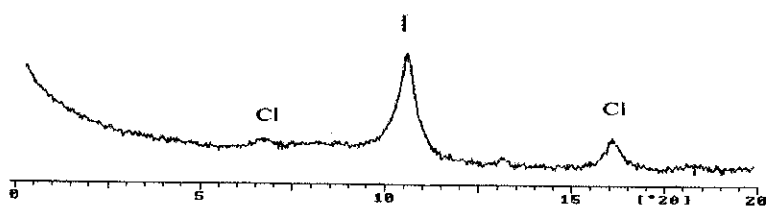
a)  
Natural



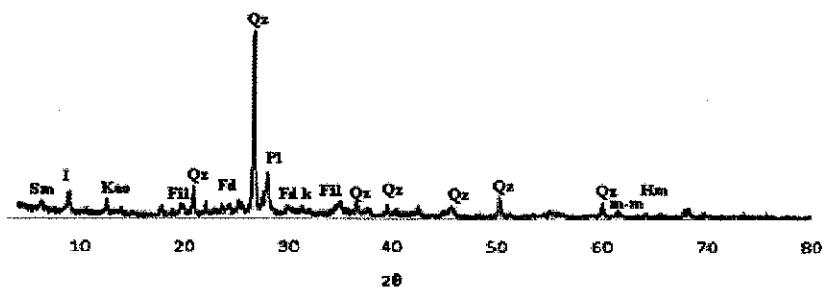
Glicolada



500°C



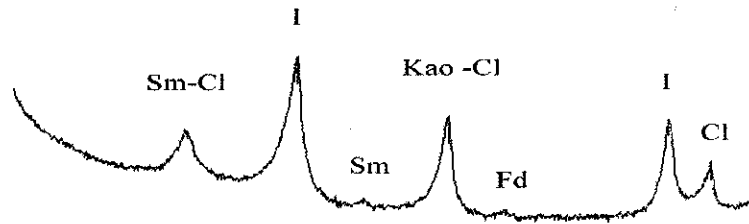
b)



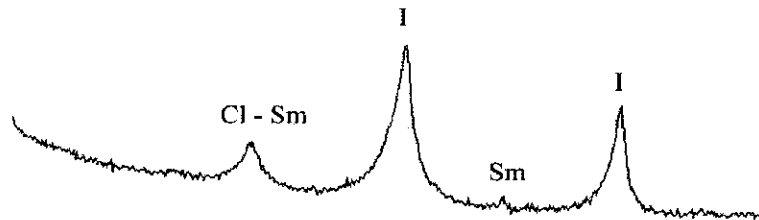
**Figura 48** - Difractogramas de RX da amostra N1 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeclite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fd:Feldspato, Pl:Plagioclase, C:Calcite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

N2

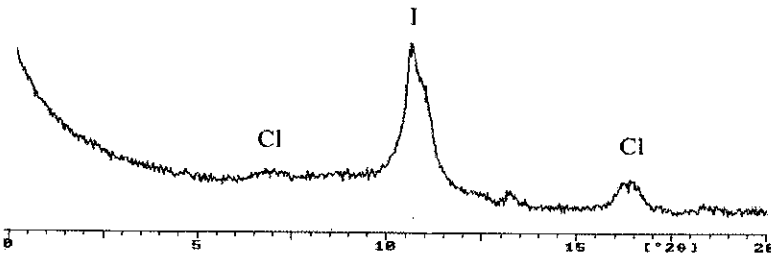
a)  
Natural



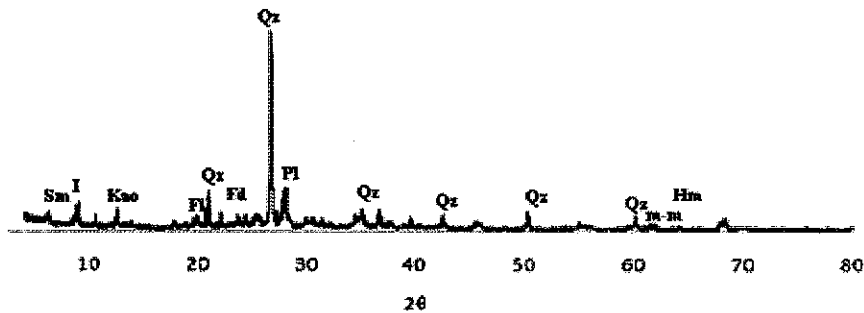
Glicolada



500°C



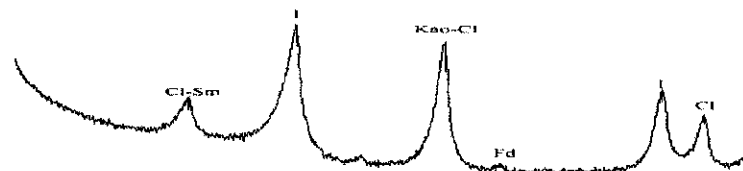
b)



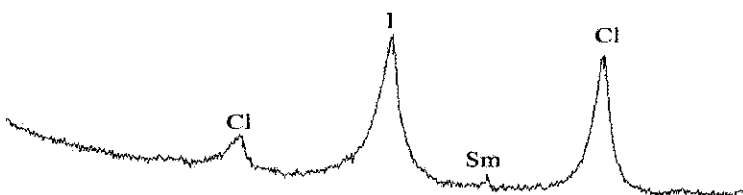
**Figura 49** - Difractogramas de RX da amostra N2 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm: Esmectite I: Ilite, Kao: Caulinite, Cl: Clorite, Fil: Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl: Plagioclase, Hm: Hematite, m-m: magnetite-manganite.

N3

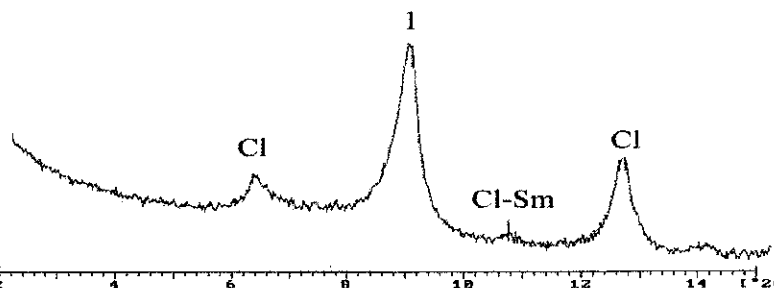
a)  
Natural



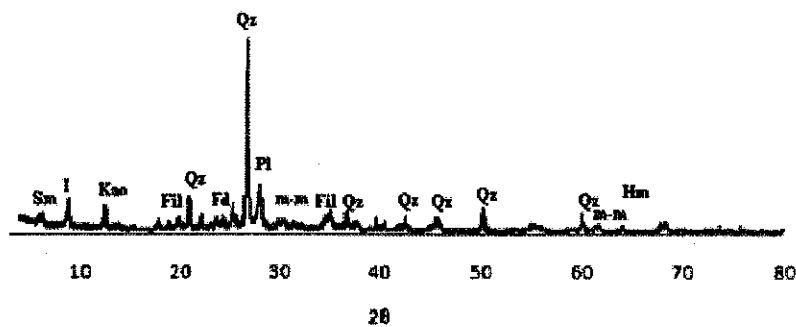
Glicolada



500°C



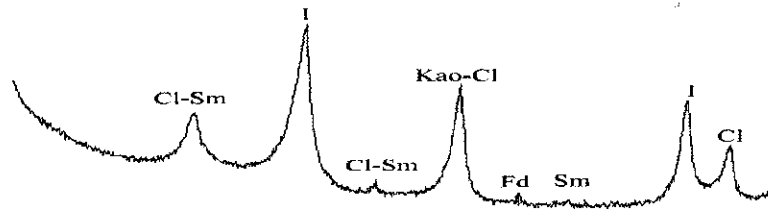
b)



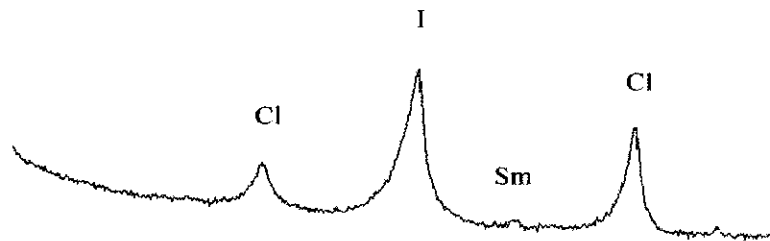
**Figura 50** - Difractogramas de RX da amostra N3 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeclite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

N4

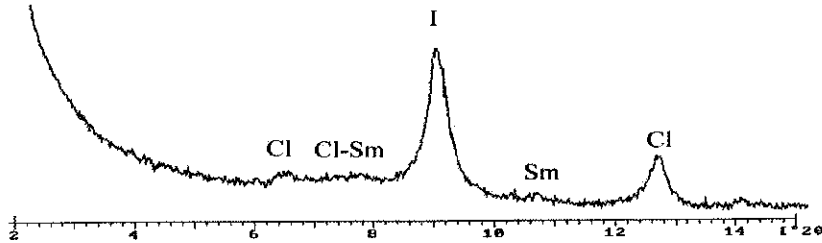
a)  
Natural



Glicolada



500°C



b)

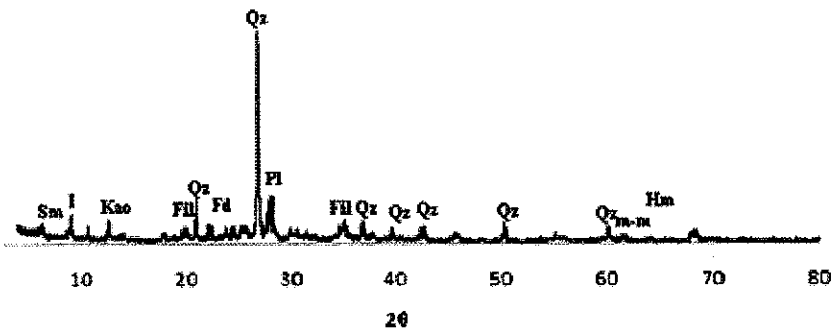
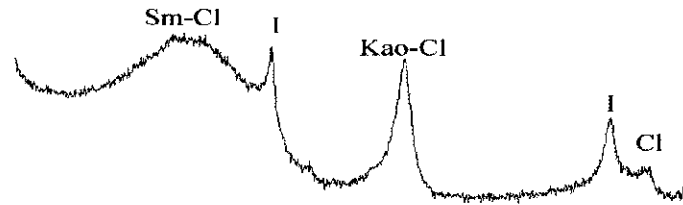


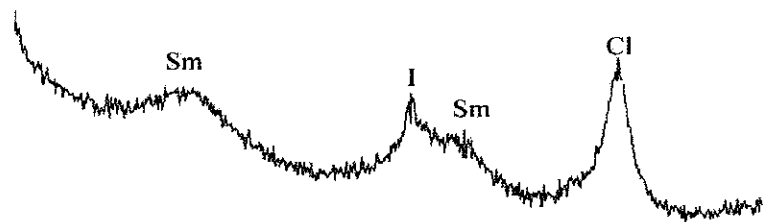
Figura 51 - Difractogramas de RX da amostra N4 para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeclite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Pl:Plagioclase, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

D

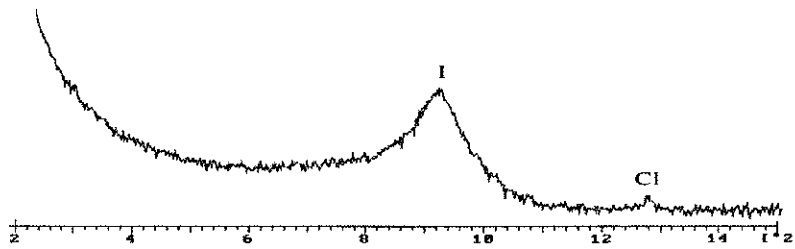
a)  
Natural



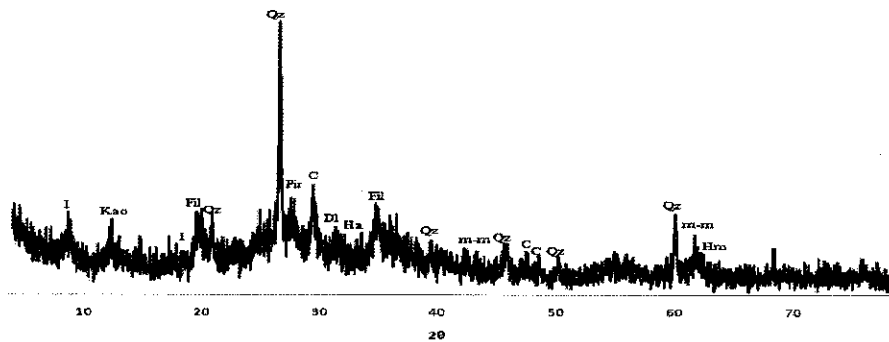
Glicolada



500°C



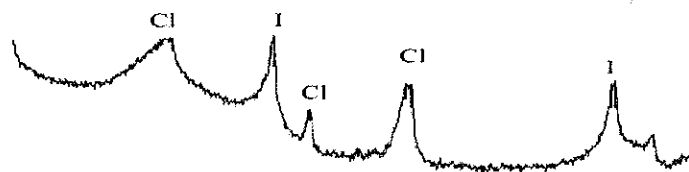
b)



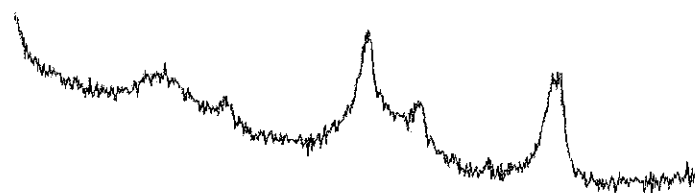
**Figura 52** - Difractogramas de RX da amostra D para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeclite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, Fd:Feldspato potássico, C:Calcite, DI:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.

**P**

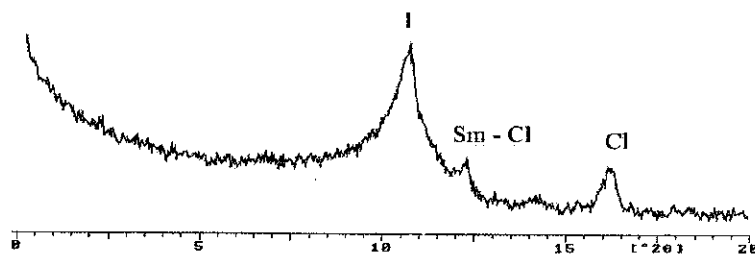
a)  
Natural



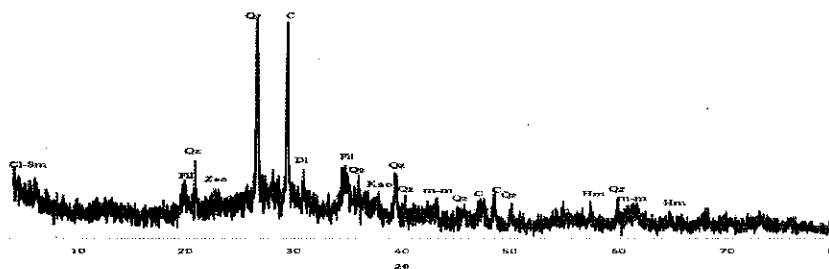
Glicolada



500°C



b)



**Figura 53** - Difractogramas de RX da amostra P para a) Agregados orientados (Normal, Glicolada e 500°C, respectivamente) e b) Amostra total; Sm:Esmeclite I:Ilite, Kao:Caulinite, Cl:Clorite, Fil:Filossilicatos, Qz: Quartzo, C:Calcite, Dl:Dolomite, Hm:Hematite, m-m:magnetite-manganite.



### 3.3.2. Análise química

Verifica-se neste lote de amostras uma grande variação mineralógica em relação as amostras de produção dos diferentes países estudados e em relação as amostras da produção de Avelar. A amostras N contém uma percentagem de filossilicatos muito inferior (cerca de metade), em comparação com as amostras de Avelar sendo muito mais magras, e têm uma percentagem de quartzo cerca de metade da composição total e apresentam uma elevada percentagem de plagioclase (20%) apresentam por isso, cerca de 70% de materiais duros; (não apresentam carbonatos e têm apenas vestígios de óxidos de ferro e apresentam nos testes preliminares formação de uma carapaça vítrea espessa, em que a vitrificação ocorre a temperaturas mais baixas relativamente à libertação de gases que quando se libertam, a fase líquida não acompanha a expansão e talvez pela espessura da fase líquida rasga não sendo uma parte do agregado coberto por esta). Em relação à fracção argilosa caracterizam-se por serem argilas ilíticas, com uma percentagem considerável de clorite contendo muito pouca esmectite e caulinite.

As amostra D e P apresentam em termos mineralógicos algumas semelhanças, visto apresentarem uma quantidade elevada e idêntica em feldspatos e carbonatos, bem como, uma percentagem baixa de quartzo. A amostra D é de todas as amostras, a mais argilosa (63% de filossilicatos) e apresenta uma baixa quantidade de quartzo (14%); em feldspatos apresenta um valor relativamente elevado com total de 12% (6% PI + 6%Fk) bem como uma percentagem de carbonatos com um total de 12% (8%CaI+4%Dol). A amostra P tem uma percentagem de filossilicatos idêntica com as amostras de produção de Avelar, mas apresenta um valor baixo como a amostra D de quartzo (13%), os valores de feldspatos (4%PI+5Fk) também são idênticos a D, 9%. Apresentam valores muito elevados em carbonatos, principalmente em calcite (24%) e aliando aos 5% de dolomite totalizam um valor de 29% em carbonatos. Estas duas amostras, D e P apresentam também apenas vestígios de óxidos de ferro (Hm e m-m) sugerindo que os valores altos em carbonatos têm um papel decisivo como agentes porogéneos. As amostras da produção SG são constituídas por argilas, as quais pertencem a países que apresentam um clima tipicamente nórdico, rigorosos e, por isso, é comum que na formação destes minerais exista um tendência para que se encontre estruturas do tipo clorites, uma vez, que estes sistemas são mais estáveis devido ao facto de não existirem trocas de energia para o sistema envolvente que normalmente ocorrem por acção da temperatura e por acção da água como agente mecânico (transferência de calor por

### Capítulo III – Caracterização das matérias-primas

atrito entre as moléculas de água e da argila). Comparando os valores da AM da fracção argilosa das amostras N, D e P: verifica-se que N é mais ilitica (65%) e que tem uma grande percentagem de clorite (37%) sendo a importância da esmectite (1%) e caulinite (2%) residual; a amostra D é constituída maioritariamente por ilite (39%), esmectite (27%) e caulinite (31%), não tendo a clorite (3%), neste caso, um papel importante na constituição; a amostra P tem como agente estrutural a ilite (47%) e a clorite (18%) sendo o resto da composição constituída por esmectite (16%), caulinite (12%) e por pirofilite (7%). A pirofilite tem o mesmo comportamento de fundente secundário de altas temperaturas como o talco. As amostras D e P tem uma pequenas quantidades de Qz na composição, no entanto, para a amostra D existe uma quantidade grande de caulinite.

**Tabela 7** – Análise química das matérias-primas de Avelar por FRX (os valores são apresentados em % em peso).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
N1	60.59	17.86	6.18	2.86	1.47	1.30	3.30	0.72	0.28	5.10
N2	61.03	18.34	6.32	2.90	1.34	1.28	3.37	0.73	0.29	4.12
N3	60.46	18.57	6.28	3.00	1.44	1.31	3.48	0.73	0.26	4.20
N4	61.02	18.44	6.52	2.83	1.26	1.30	3.31	0.74	0.25	4.09
D	53.66	18.42	8.15	2.55	2.70	0.78	2.34	0.94	0.22	8.96
P	51.12	15.18	6.58	2.78	8.59	0.29	2.82	0.61	0.22	11.51

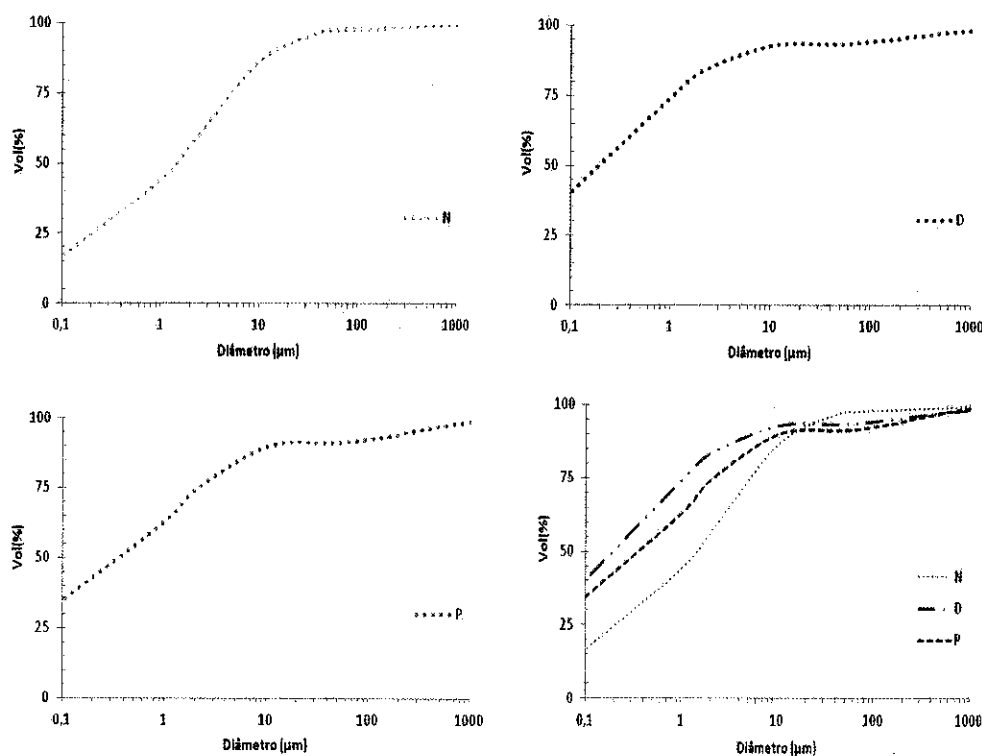
#### 3.3.3. Análise granulométrica

As amostras N, D e P (fig.54) caracterizadas pertencem a diferentes unidades de produção e como era esperado face às diferenças químicas e mineralógicas apresentam grandes diferenças relativamente ao tamanho médio de partícula. Estas diferenças são o resultado de condições de preparação/tratamento mecânico nas unidades de produção e, por isso torna-se impossível qualquer tentativa de correlação com a composição química, mineralógica e comportamento térmico.

As amostras caracterizadas apesar de pertencerem a diferentes unidades de produção partilham uma característica importante comum: estas unidades de produção estão localizadas em países cujo clima é muito rigoroso. Estas argilas que são retiradas de

barreiros próximos das unidades industriais estão sujeitas a intempéries diferentes de climas amenos como Portugal, apresentando uma maior plasticidade quando são extraídas devido à abundância de gelo e apresentam maiores teores na fracção argilosa de estruturas do tipo da clorite. O facto de estas argilas estarem em contacto com água poderá resultar que não seja necessário um tratamento mecânico tão agressivo para se obter um tamanho de partícula médio mais baixo e, por isso, serem mais reactivas.

As amostras N, P e D são constituídas por 46%,59% e 79% de filossilicatos calculadas por semi-quantificação e a fracção argilosa estimada por análise mineralógica é de 56%, 74% e 83%, respectivamente. Existe uma coerência entre a percentagem de filossilicatos calculada por semi-quantificação e a fracção argilosa por análise granulométrica que são muito próximas verificando-se também a relação com o tamanho médio de partícula: N (2 $\mu$ m), P (1 $\mu$ m) e D (0,5 $\mu$ m). Verifica-se que a amostra N é a mais grosseira visto que possui menores teores de filossilicatos e maiores teores em quartzo e outros duros e D por possuir mais de filossilicatos e menores teores em quartzo é a que possui menor tamanho médio de partícula e, por isso é a mais reactiva.



**Figura 54** – Análise granulométrica das amostras da produção SG: a) Noruega (N); b) Dinamarca (D); c) Polónia (P) e d) comparação entre N, D e P.

### 3.3.4. Análise térmica

Recorrendo à análise TD/TG (fig.55) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas para a amostra N:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico (120°C) e com perda de massa associada. Regista-se uma perda de massa de 1,6%.
- Regista-se entre os 400 - 500°C uma reacção exotérmica que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 0,4%.
- Aos 650°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (0,2%) que esta associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (ilite (18%)).
- A 900°C existe uma reacção exotérmica resultado do inicio da formação de mulite.

Na dilatometria da amostra N (fig.56) verifica-se que existe uma expansão inicial (1%) até aos 800°C associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura. Aos 573°C existe uma expansão significativa (0,4%) dado que existe na composição 50% de quartzo livre, resultado da transformação quartzo alfa em beta. A partir do 880°C verifica-se uma retracção progressiva até à temperatura final. A retracção acentuada é o resultado do inicio das reacções de fusão que propiciam e aceleram as reacções no estado sólido reduzindo o volume de poros.

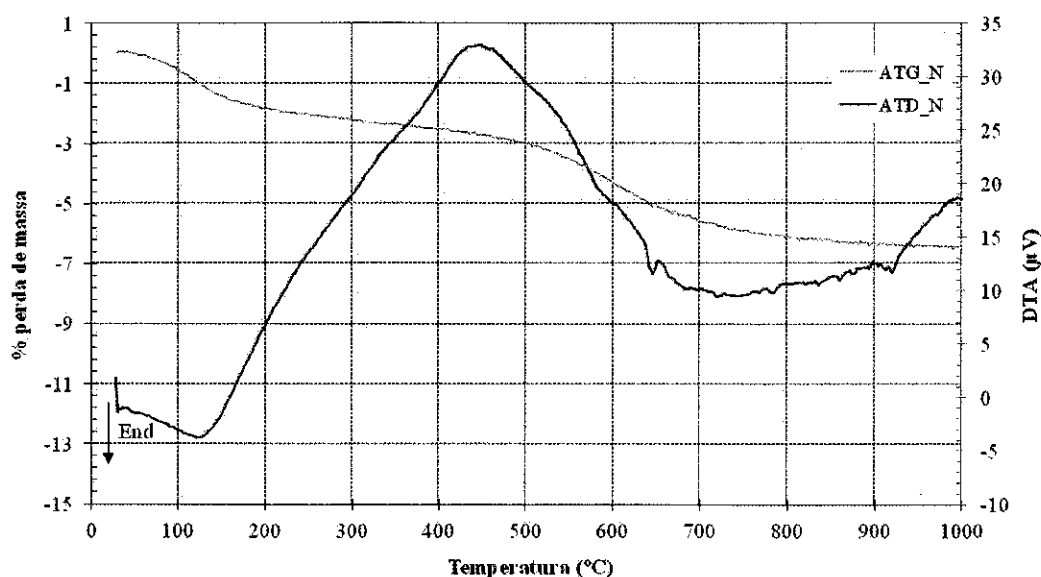


Figura 55 – Análise TD/TG das amostras da produção SG.

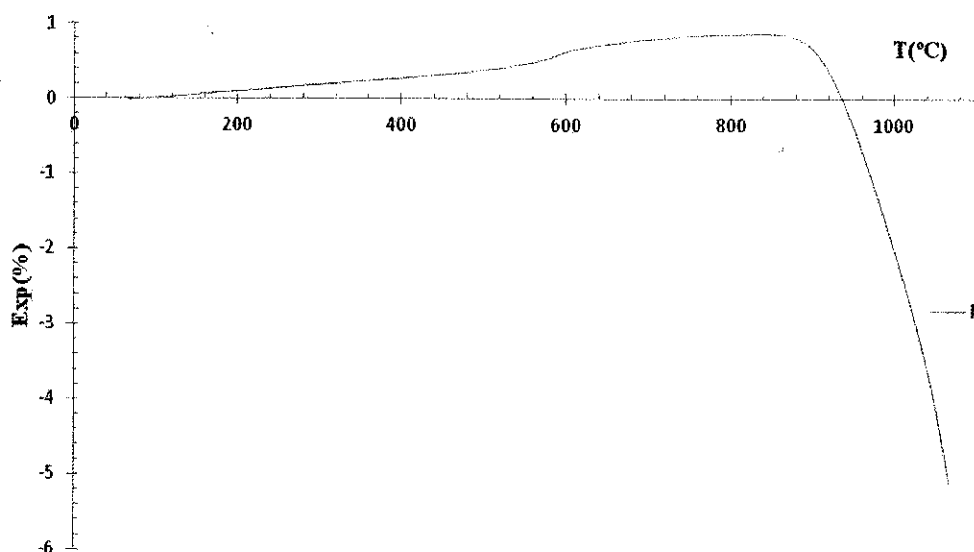


Figura 56 – Análise dilatométrica da amostra da produção do grupo SG; N: Noruega.

Recorrendo à análise TD/TG (fig.57) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas para D:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico (180°C) e com perda de massa associada. Regista-se uma perda de massa de 2,4%.

- Regista-se entre os 350 - 450°C uma reacção exotérmica que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 1,6%.

- Aos 600°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (4%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (20%) e illite (25%)).

- Entre a temperatura dos 650-800°C perda de massa que se deve à decomposição (descarbonatação) da dolomite e calcite, não é visível por ATD picos endotérmicos característicos destas transformações devido à oscilação mas a perda de massa total associada de 2,4% e a identificação e quantificação de dolomite (4%) e calcite (8%) por DRX sugere a decomposição destes carbonatos.

- A 900°C existe uma reacção exotérmica resultado do inicio da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra D (fig.58) verifica-se que existe uma retracção inicial (0,5%) até cerca dos 200°C que corresponde, como se observa por ATD/TG, à eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas devido à presença de 17% de esmectite.

A partir do 200°C verifica-se que existe uma expansão gradual até cerca dos 800°C que está associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura. A partir do 850°C verifica-se uma retracção progressiva até à temperatura final, no entanto, a retracção a partir desta temperatura não é tão acentuada como em N e pode-se dever à decomposição dos carbonatos que contraria a extensa retracção que se verifica posteriormente até à temperatura final.

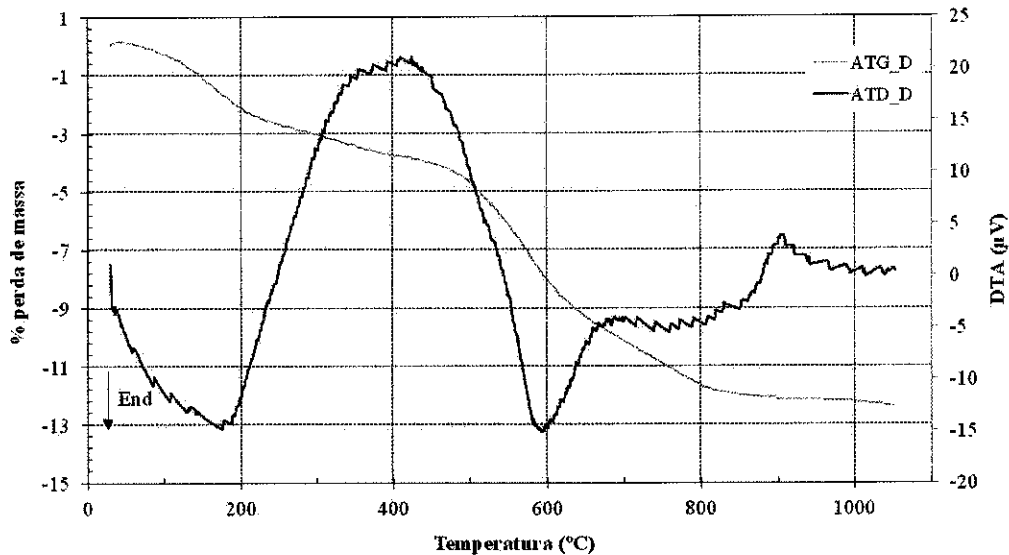


Figura 57 – Análise TD/TG das amostras da produção SG.

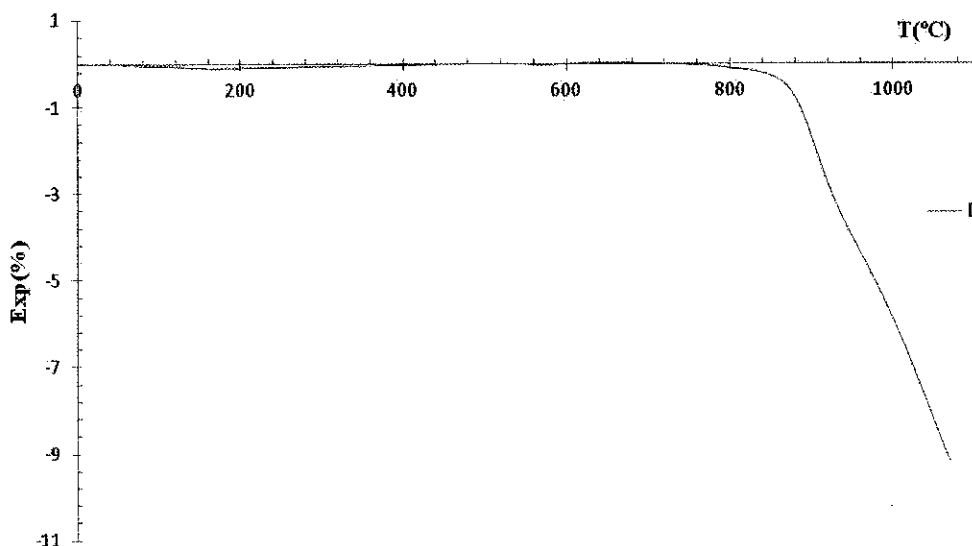


Figura 58 – Análise dilatométrica da amostra de produção do grupo SG; D: Dinamarca.

Recorrendo à análise TD/TG (fig.59) verifica-se que existem as seguintes transformações às seguintes temperaturas para a amostra P:

- No intervalo de temperaturas até cerca de 200°C ocorre uma transformação que está associada a um pico endotérmico (180°C) e com perda de massa associada. Regista-se uma perda de massa de 0,8%.

- Regista-se entre os 350 - 450°C uma reacção exotérmica que está associada à queima de matéria orgânica. A perda de massa associada é de 0,4%.

- Aos 600°C verifica-se um pico endotérmico, com perda de massa associada (0,8%) que está associado à desidroxilação e colapso dos minerais argilosos (caulinite (6%) e illite (23%)).

- Entre a temperatura dos 700-825°C verifica-se dois picos endotérmicos com perda de massa que se deve à decomposição (descarbonatação) da dolomite e calcite, o carbonato de cálcio decompõe-se a cerca de 825°C, e o carbonato de magnésio a cerca de 725°C. A perda de massa total associada é de 2,2%.

- A 875°C existe uma reacção exotérmica resultado do início da formação de mulite.

Por análise dilatométrica da amostra P (fig.60) verifica-se que existe uma retracção inicial (0,8%) até cerca dos 200°C que corresponde, como se observa por ATD/TG, à eliminação das águas higroscópicas e zeolíticas devido à presença de 8% de esmectite.

A partir do 200°C verifica-se que existe uma expansão gradual (0,4%) até cerca dos 840°C que está associada à expansão normal dos corpos com o efeito da temperatura. A partir do 850°C verifica-se uma retracção acentuada e sensivelmente linear (2,6%) até cerca de 1080°C, no entanto, a esta temperatura a amostra denota invariância dimensional durante 200°C, estando este patamar claramente associado à percentagem de carbonatos, tal como se observa na fabricação de produtos de monoporosa.

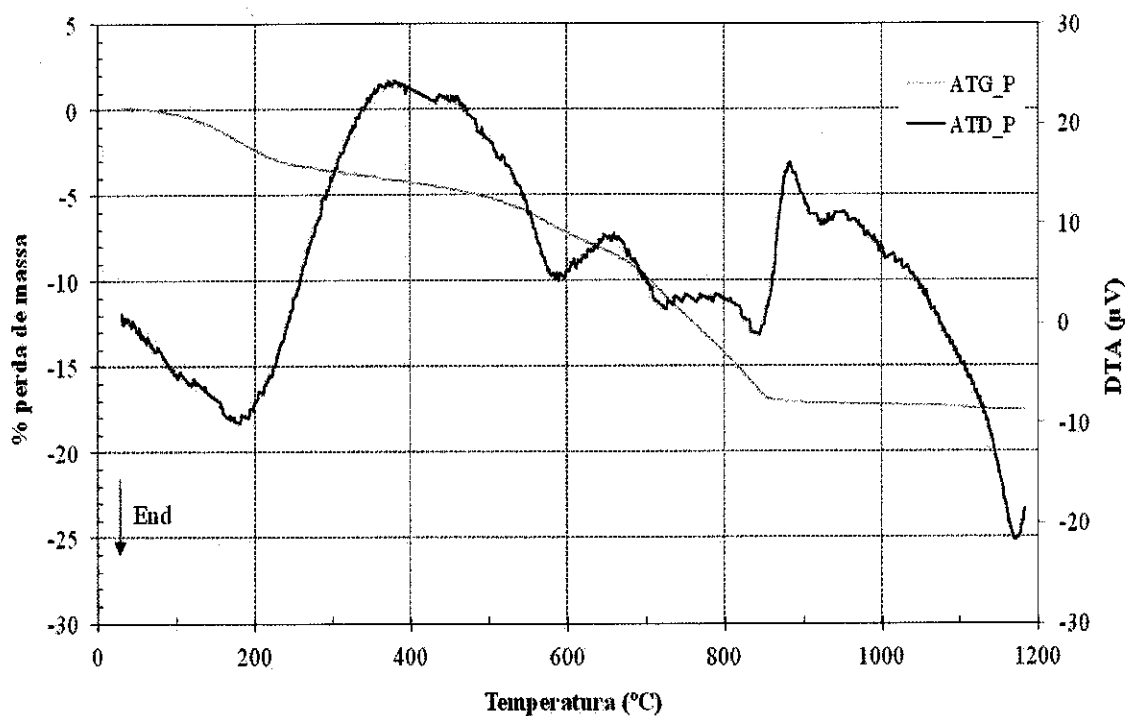


Figura 59 – Análise TD/TG da amostra de produção SG; P: Polónia.

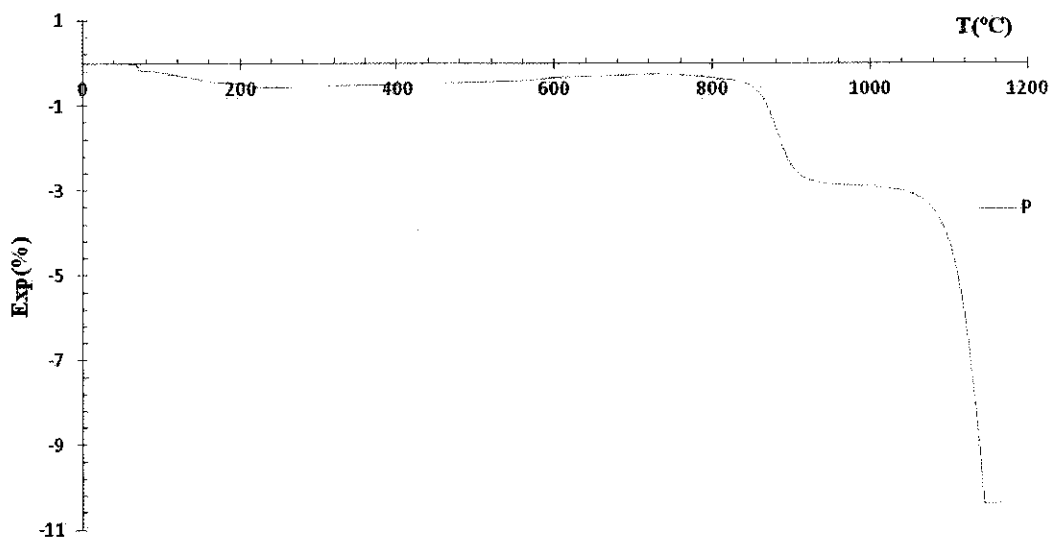


Figura 60 – Análise dilatométrica da amostra de produção do grupo SG; P: Polónia.



---

**Capítulo IV**

**TESTES DE EXPANSÃO**

#### 4. Testes de expansão

As matérias-primas e amostras de produção cedidas foram em primeira análise avaliadas na etapa designada por caracterização. Após esta análise as amostras foram sujeitas a tratamento térmico para determinar o ciclo de cozedura, no sentido de adaptar as misturas ao ciclo industrial determinando a temperatura e patamar óptimo de sinterização. Testaram-se diferentes condições de queima (temperatura máxima e tempo de permanência no forno). Foi calculada a %humidade das matérias-primas e amostras de produção para testar diferentes formulações. As amostras foram sujeitas a fragmentação, para esta etapa utilizou-se o moinho anelar *Retsch RS100* a 700rot/min durante 3minutos, e posteriormente crivadas em malha de 250 $\mu$ m. Após este procedimento foram ensacadas. A mistura foi conformada manualmente possuindo um teor de humidade próximo de 15% tendo sido adicionado 1% de óleo mineral às amostras que necessitavam. A conformação das bolas foi feita manualmente, tendo cada uma, um peso aproximado de 2,5g. As amostras foram secas em exposição ao ar durante dois dias e após este período foram secas em estufa, a 130°C durante 2h. A seguir, os corpos foram colocados em mufla a 230°C durante pelo menos 2h, antes de serem transferidas rapidamente para o forno que já está à temperatura de queima. O tempo de permanência total das bolas no forno foi de 10minutos, sendo arrefecidas bruscamente para a temperatura ambiente (fig.61). Após arrefecimento das amostras procedeu-se à etapa da beneficiação dos agregados.

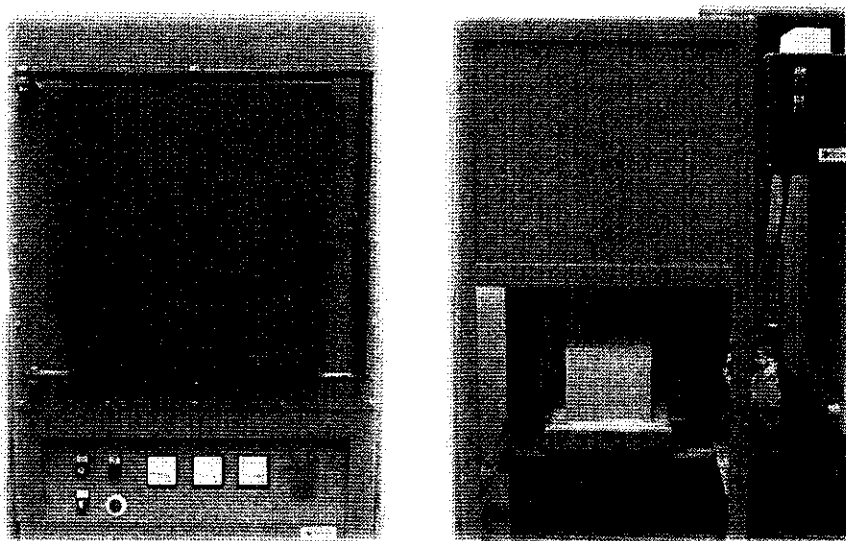
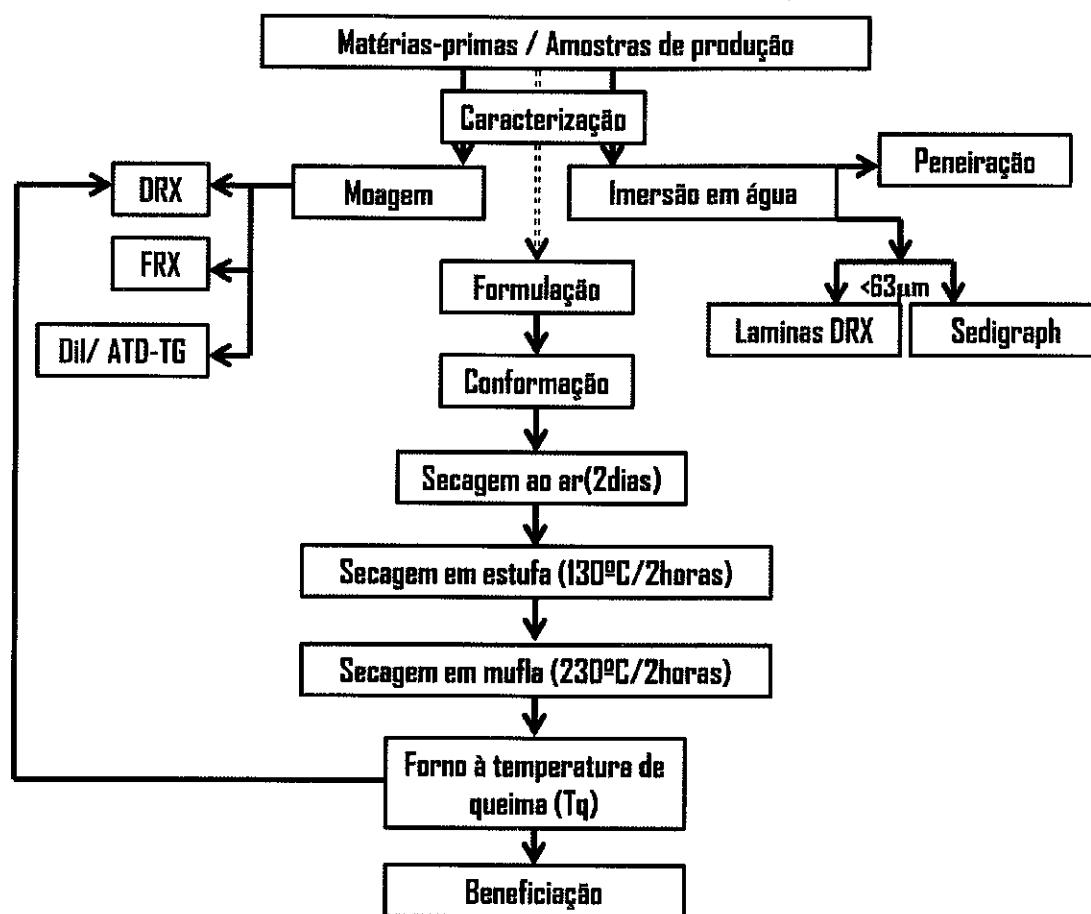


Figura 61 – Conjunto de fornos utilizados para testes de expansão.

## Capítulo IV – Testes de expansão

Na figura 62 está representada de forma esquemática o conjunto de etapas realizadas no estudo proposto.



**Figura 62** – Esquematização do conjunto de etapas realizadas no estudo.

Estudou-se, inicialmente, a expansibilidade em função da variação das percentagens de cada matéria-prima, R e S na formulação e a influência do óleo adicionado. Com a finalidade de ajustar formulações testou-se as seguintes formulações: 50/50, 30R/70S, 40S/60R e 60S/40R sem adição de óleo; verificando-se que a formulação 30R/70S era a que apresentava melhores resultados em termos de expansibilidade. Como os agregados produzidos apresentavam uma expansibilidade e densidade insuficiente foi adicionado 1% de óleo sobre a composição. Como se verifica na tabela 8, a adição de óleo tem uma influência decisiva (aumento de 88,9% em média) para a expansibilidade e redução de densidade.

Capítulo IV – Testes de expansão

**Tabela 8** – Valores de expansibilidade para as formulações testadas nas matérias-primas de Avelar em função das diferentes temperaturas.

(°C)	Expansibilidade, %exp	
	30R/70S s/óleo	30R/70S c/óleo
T1190	7,3	82,2
T1195	9,8	80,6
T1200	8,7	83,6
T1205	10,6	83,0

Foram efectuados testes preliminares para testar as condições ao ciclo térmico aos diferentes conjuntos de amostras de produção.

Nas amostras de produção da unidade industrial de Avelar obtiveram-se os seguintes resultados de expansibilidade em função das diferentes temperaturas. Os valores da expansibilidade, % das amostras de produção de Avelar são apresentados na tabela 9. As amostras de boa produção apresentam expansibilidade superior relativamente às amostras de má produção, no entanto, não se registou às temperaturas de operação nas amostras de má produção excessiva fusibilidade. Os agregados obtidos apresentaram o seguinte perfil de expansibilidade crescente: B2, B1, G3, G4, G2 e G1. Verifica-se que a temperatura e patamar onde se aferiu melhor expansibilidade foi a 1190°C e 10 minutos de patamar.

**Tabela 9** – Valores de expansibilidade para as amostras de produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 em função das diferentes temperaturas.

(°C)	Expansibilidade, %exp					
	G1	G2	G3	G4	B1	B2
T1180 (10m)	80,2	68,8	57,6	70,1	49,5	47,6
T1190 (10m)	81,9	78,1	68,8	76,3	57,8	55,2
T1195 (10m)	82,3	75,5	64,8	68,3	53,6	52,5

Nos testes efectuados foi preservado as características (granulometria) provenientes das diferentes unidades de produção; adicionando-se água tendo sido feita uma conformação manual das bolas. Verificaram-se, no entanto, alguns defeitos na superfície dos agregados resultado de pós com granulometria grosseira (resultado da perda de água e compactação das amostras da produção). Foi efectuado ainda um novo

## Capítulo IV – Testes de expansão

teste (tab.10) para o ensaio onde se verificou a maior expansibilidade (1190°C) mas foi peneirada a amostra a 250µm. Verifica-se um aumento muito significativo da expansibilidade com a redução do tamanho de partícula, tendo sido precavida a secagem com maiores tempos de secagem ao ar.

**Tabela 10** – Valores de expansibilidade para as amostras de produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 para a temperatura de 1190°C.

(°C)	Expansibilidade, %exp					
	G1	G2	G3	G4	B1	B2
T1190 (10m)	90,4	98,2	80,5	89,6	84,8	99,6

Este lote de agregados obtidos laboratorialmente foi comparado com agregados provenientes da unidade industrial de Avelar. Foram utilizados um conjunto de seis agregados fornecidos pela unidade industrial. A densidade aparente calculada foi de 0,4 g/cm<sup>3</sup> e a %Aa foi 55,3%. Na figura 63 estão representadas uma amostra da unidade e uma obtida laboratorialmente G1. Verifica-se que não existem diferenças morfológicas morfológicas relevantes.



**Figura 63** – Comparação da morfologia entre agregados obtidos na unidade industrial e laboratório.

Os valores da densidade aparente das amostras da produção de Avelar estão apresentados na tabela 11. Os resultados da densidade são bastante aceitáveis dado que se obtiveram resultados abaixo dos 0,7g/cm<sup>3</sup>. Foram inspeccionados o interior dos agregados obtidos não tendo sido registadas grandes diferenças na estrutura celular alveolar. Em comparação, os valores da densidade dos agregados industriais são cerca do dobro relativamente aos obtidos.

**Tabela 11** – Valores de densidade aparente para as amostras da produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2 para a temperatura de 1190°C.

(°C)	Densidade aparente, Da (g/cm <sup>3</sup> )					
	G1	G2	G3	G4	B1	B2
T1190 (10m)	0,14	0,15	0,16	0,23	0,16	0,16

## Capítulo IV – Testes de expansão

Os valores da %Aa das amostras da produção de Avelar são apresentados na tabela 12. Os valores da %Aa para os agregados obtidos laboratorialmente em comparação com os valores dos agregados industriais são ligeiramente superiores (cerca de 13,7% em média) existindo uma relação directa entre expansibilidade, densidade e %Aa. Assim, verifica-se que quando a expansibilidade aumenta, a densidade diminui mas a %Aa aumenta.

**Tabela 12** – Valores da absorção de água em percentagem para as amostras da produção de Avelar: G1, G2, G3, G4, B1 e B2.

(°C)	Absorção de água, %Aa					
	G1	G2	G3	G4	B1	B2
T1190 (10m)	64,9	74,2	61,6	46,9	67,9	66,9

Na figura 64 é apresentada a morfologia dos agregados produzidos. As amostras não apresentam uma grande variação entre elas em relação ao aspecto físico exterior (camada vítrea). As amostras B1 e B2 não apresentam um comportamento anormal em termos de fusibilidade verificando-se até, como é caso em B2 um comportamento expansivo bastante elevado (99,6%).



**Figura 64** – Ilustração dos agregados leves das amostras da produção de Avelar, obtidas laboratorialmente, após teste de expansão.

Na tabela 13 estão apresentados os valores da expansibilidade das amostras da produção do grupo SG. Verifica-se que os agregados obtidos apresentam valores de expansibilidade elevados. As amostras N e P apresentam valores idênticos enquanto a amostra D tem valores mais elevados próximos dos valores obtidos nas amostras da produção de Avelar. Os testes de expansão foram realizados entre as temperaturas de

## Capítulo IV – Testes de expansão

1140 até 1190°C. Os valores apresentados correspondem a valores que obtiveram melhores resultados em termos de expansibilidade e menores defeitos nestas faixas de temperatura.

**Tabela 13** – Valores da expansibilidade, em porcentagem, para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P.

<b>Expansibilidade, %exp</b>			
	<b>N</b>	<b>D</b>	<b>P</b>
	<b>78,6</b>	<b>101,1</b>	<b>73,7</b>
<b>T<sub>Sinterização</sub> (10m) (°C)</b>	<b>T1170</b>	<b>T1150</b>	<b>T1150</b>

Na tabela 14 estão apresentados os valores da densidade aparente das amostras da produção do grupo SG. Os valores da densidade destes agregados comparativamente com o lote anterior são sensivelmente superiores dado que os valores da expansibilidade também são inferiores. A amostra D é a que tem menor densidade e maior expansibilidade. A existência nestas amostras de quantidades elevadas em teores de plagioclase e carbonatos contribui para a formação de uma carapaça vítrea mais espessa que contraria a pressão exercida pelos gases durante a dissociação das fases geradoras de gases.

**Tabela 14** – Valores da densidade aparente,  $D_a$ , para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P.

<b>Densidade aparente, <math>D_a</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>			
	<b>N</b>	<b>D</b>	<b>P</b>
	<b>0,22</b>	<b>0,17</b>	<b>0,21</b>
<b>T<sub>Sinterização</sub> (10m) (°C)</b>	<b>T1170</b>	<b>T1150</b>	<b>T1150</b>

Na tabela 15 estão apresentados os valores de %Aa das amostras da produção do grupo SG. As amostras D e P apresentam valores muito semelhantes, no entanto, os valores de %Aa são muito elevados o que à partida não seria de esperar já que desenvolvem uma carapaça que cobre totalmente o agregado. Porém verifica-se que o agregado não exibe uma geometria esférica regular apresentando deformações.

## Capítulo IV – Testes de expansão

**Tabela 15** – Valores da absorção de água, em percentagem, para as amostras da produção do grupo SG: N, D e P.

	Absorção de água, %Aa		
	N	D	P
	51,5	66,1	64,8
$T_{\text{Sinterização (10m) (°C)}}$	T1170	T1150	T1150

Na figura 65 é apresentada a morfologia dos agregados produzidos relativas às amostras da produção do grupo SG. As amostras N, D e P apresentam variações quer de forma, quer de coloração quer na morfologia da fase vítrea muito distintas: a amostra N apresenta ausência de deformação pela fase vítrea, coloração acastanhada e a fase vítrea é muito espessa e conseqüentemente exhibe ineficiência na cobertura do agregado; a amostra D apresenta deformação regular superficialmente que se verifica por toda a peça, a coloração é avermelhada e a fase vítrea não é muito pronunciada sendo regular e a amostra P apresenta elevada deformação irregular visível em toda a peça, a coloração é muito escura (quase negra) e a fase vítrea é espessa e extensa por toda a peça.



**Figura 65** – Ilustração dos agregados leves após teste de expansão.

Após caracterização das amostras das diferentes produções verificou-se que existe uma grande variação química e mineralógica. As amostras da produção SG, no geral, têm maiores teores de carbonatos e feldspatos (plagioclase) e, no sentido de aproximar as composições químicas da produção SG às formulações da produção de Avelar foram adicionadas calcite e feldspatos em diferentes proporções, em separado e em conjunto à amostra de produção B1 (tab.16).



## Capítulo IV – Testes de expansão

**Tabela 16** – Ilustração das diferentes temperaturas e composições utilizadas para testes de expansão.

Temperatura (°C)	Composição (%)
T1180 T1190 T1195 T1200	B5Ca
	B10Ca
	B20Ca
	B5Fd
	B10Fd
	B20Fd
	B3Ca6Fd
	B6Ca12Fd
	B10Ca20Fd
	B20Ca10Fd

Neste lote de testes (tab.17) mantiveram-se as condições em termos de granulometria das amostras fornecidas (amostra B1 e CC). Os resultados dos testes não foram satisfatórios para todas as formulações e temperaturas. Nas amostras onde se queria ver a influência do carbonato de cálcio verificou-se que apesar do CC estar finamente moído apresenta problemas de reactividade ou de tempo de reacção. Verificou-se nos agregados produzidos “pintas” brancas resultado da deficiente combinação entre a sílica presente na amostra B1 e a calcite ficando parte por reagir. O CaO livre, após 3 dias em contacto com a humidade da atmosfera hidratou e as amostras em consequência colapsaram. Não foi efectuada nenhum outro teste de caracterização destes agregados. Nas amostras onde se queria ver a influência do feldspato verificou-se que as amostras apresentavam uma fase vítrea bastante “exagerada” mesmo com a adição de 5% de Fd. Após os três dias também se verificou anomalias na fase vítrea tendo este começado a “esfarelar”. Nas amostras onde a influência era comum verificou-se os mesmos defeitos (“pintas” brancas) e consequente fracturas dos mesmos. Na tabela 20 está representado a expansibilidade de várias formulações em função da temperatura. Foi escolhido percentagens de “aditivos” de forma a estabelecer limites bem definidos no sistema proposto. Em termos gerais em todas as composições verificou-se um decréscimo da expansibilidade em relação à expansibilidade de B1 (57,8%). Verifica-se também que entre as temperaturas escolhidas não existe um padrão de temperatura ideal relativamente à expansibilidade para as diferentes formulações. Quanto às formulações com percentagens individuais de CC e Feldspato verifica-se que

#### Capítulo IV – Testes de expansão

existe um decréscimo de expansibilidade em função do aumento destas percentagens. No caso da contribuição do CC o decréscimo pode-se dever ao facto de este, por não reagir com a sílica presente pode ser empurrado por acção da expansão térmica para a superfície do agregado (pois verifica-se que os defeitos “pintas” brancas encontram-se à superfície) ocorrendo a descarbonatação sem o aproveitamento máximo dos gases gerados. Verifica-se também que para as formulações B20Ca, a estrutura celular interna apresenta uma coloração verde (em vez de negro) com cavidades muito grandes. No caso da contribuição do feldspato a diminuição da expansibilidade por estar associada à quantidade da fase vítrea formada e por consequência a sua viscosidade demasiado elevada que não permite que os gases provenientes da dissociação da fase contrariem os processos de retracção. Verifica-se que a melhor expansibilidade com as condições referidas foi para as formulações com a composição B3Ca6Fd sendo a melhor temperatura 1180°C. Apesar de se verificar nestas formulações que parte do cálcio não reage, como está em menor quantidade não se verifica de uma forma tão extensa a quantidade de defeitos e, por isso, a expansibilidade é maior para estas formulações.

**Tabela 17** – Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 com os aditivos CC e Fd em função das diferentes temperaturas.

(°C)	Expansibilidade, %exp									
	B5Ca	B10Ca	B20Ca	B5Fd	B10Fd	B20Fd	B3Ca6Fd	B6Ca12Fd	B10Ca20Fd	B20Ca10Fd
T1180	37,5	25,2	20,1	50,3	43,6	18,6	50,5	42,7	25,3	18,3
T1190	40,8	30,1	22,6	46,2	50,1	16,0	49,1	33,1	35,0	29,8
T1195	47,7	27,0	23,2	40,1	47,2	10,2	35,6	29,0	13,2	15,0
T1200	39,5	35,7	30,3	39,0	52,6	8,3	42,3	20,2	6,7	12,7

Foram ainda realizados testes de expansão para algumas composições acima referidas utilizando um peneiro de 125µm onde se passou os “aditivos” (CC e feldspato) sendo também uma extrusora para que a mistura fosse mais eficiente e promover uma maior reactividade. Na tabela 18 é apresentado os valores da expansibilidade em função das diferentes temperaturas testadas. Verifica-se que existe comparativamente aos testes efectuados anteriormente um aumento significativo da expansibilidade. No entanto, ainda é registado defeitos do mesmo tipo e consequente colapso dos agregados que foram registados após sensivelmente uma semana.

Capítulo IV – Testes de expansão

**Tabela 18** – Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 com os aditivos CC e Fd em função das diferentes temperaturas.

(°C)	Expansibilidade, %exp				
	B5Ca	B10Fd	B3Ca6Fd	B20Ca	B20Ca10Fd
T1190	44,7	42	41,8	22,9	22,4
T1195	51,7	50,5	50,1	29	18,7
T1200	50,5	54,5	51,7	24,6	19,4
T1205	47,5	55,1	52,5	32,1	18,7

Foram efectuados testes de expansão com percentagens inferiores de CC para avaliar a influência deste. Na tabela 19 estão representados os valores da expansibilidade das formulações B2Ca, B4Ca e B6Ca para a temperatura de sinterização de 1190°C e patamar de 10 minutos. Verifica-se um aumento de expansibilidade considerável relativamente aos testes efectuados anteriormente apesar de ainda se verificarem alguns defeitos (“pintas” brancas à superfície).

**Tabela 19** – Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura.

(°C)	Expansibilidade, %exp		
	B2Ca	B4Ca	B6Ca
T1190	76,2	65,5	66,5

Na tabela 20 estão apresentados os valores da densidade do teste efectuado. Verifica-se que os agregados produzidos têm uma baixa densidade. A formulação que apresenta menor densidade é B2Ca onde se verificou a maior expansibilidade.

**Tabela 20** – Valores de densidade aparente para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura.

(°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		
	B2Ca	B4Ca	B6Ca
T1190	0,40	0,51	0,42

Na tabela 21 são apresentados os valores da absorção de água, %Aa. Os agregados apresentam elevados %Aa dado que na superfície a presença dos defeitos

#### Capítulo IV – Testes de expansão

referidos anteriormente permitem a absorção e penetração de água. Verifica-se que para as formulações onde é superior a % de CC a absorção de água é superior devido à maior quantidade de defeitos à superfície. Os defeitos estão relacionados com o facto de o CaO não ter reagido e, por isso, não foram cobertos com a carapaça vítrea e a água, consequentemente penetra por estes defeitos e daí resultar valores de %Aa elevados.

**Tabela 21** - Valores de absorção de água para as formulações testadas: B1 e % de CC em função da temperatura.

(°C)	Absorção de água, %Aa		
	B2Ca	B4Ca	B6Ca
T1190	83,0	85,9	90,0

Numa tentativa de eliminar os defeitos descritos anteriormente, o CC foi peneirado a 63 $\mu$ m, a seco. A amostra foi peneirada a 250 $\mu$ m sendo rapidamente misturados para as seguintes formulações: B2Ca, B4Ca, B6Ca, B10Ca e B20Ca e adição de 1% de óleo mineral usado. Na tabela 22 estão representados os valores da expansibilidade do novo ensaio. Os valores de expansibilidade (tab.25) obtidos revelam um aumento significativo nas percentagens de CC de 2%, 4% e 6% e 10%. A percentagem com 20% de CC releva uma excessiva vitrificação à temperatura de operação.

**Tabela 22** – Valores de expansibilidade para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C.

(°C)	Expansibilidade, %exp				
	B2Ca	B4C	B6C	B10Ca	B20Ca
T1180	77,4	69,7	79,9	70,1	42,1

Na tabela 23 encontram-se os valores da densidade aparente para este ensaio. Obtiveram-se valores muito razoáveis para as percentagens de CC de 2%, 4% e 6% e 10% que comparativamente com o ensaio realizado anteriormente são bastante inferiores.

#### Capítulo IV – Testes de expansão

**Tabela 23** – Valores de densidade aparente para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C.

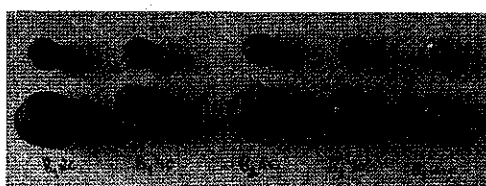
(°C)	Densidade aparente, Da (g/cm <sup>3</sup> )				
	B2Ca	B4C	B6C	B10Ca	B20Ca
T1180	0,15	0,17	0,30	0,38	0,83

Na tabela 24 estão apresentados os valores da %Aa para este ensaio. Os resultados obtidos relevam ser mais satisfatórios relativamente aos ensaios efectuados anteriormente. Os valores de %Aa obtidos para estas formulações, excepção feita à formulação B20Ca estão próximos dos valores obtidos para os agregados industriais.

**Tabela 24** – Valores da absorção de água, em percentagem, para as formulações testadas: B1 e % de CC à temperatura de 1180°C.

(°C)	Absorção de água, %Aa				
	B2Ca	B4C	B6C	B10Ca	B20Ca
T1180	52,2	50,6	55,3	52,5	32,9

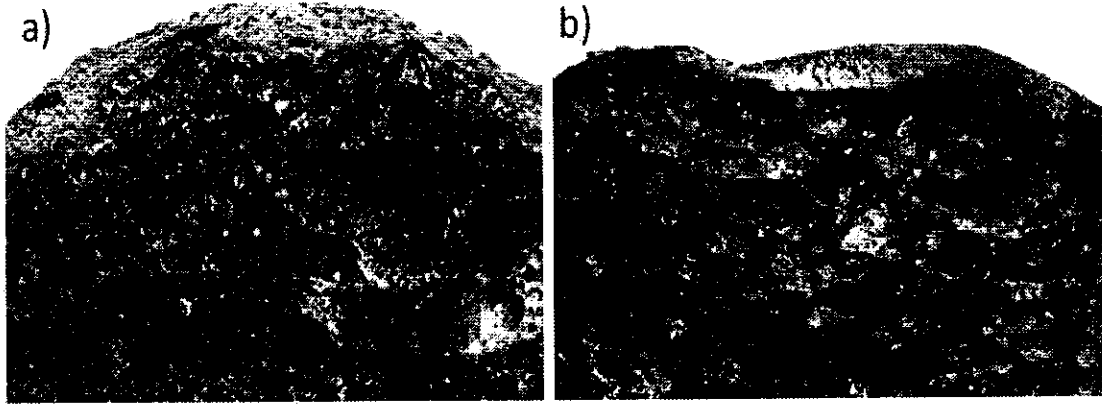
Na figura 66 é apresentada a morfologia dos agregados produzidos relativas às amostras. É notório em todos os agregados obtidos, com o acréscimo da %CC uma ligeira deformação nos agregados e formação de carapaça vítrea mais evidente. Em termos morfológicos existe uma certa semelhança com os agregados das produções D e P relativamente à ligeira deformação dos agregados.



**Figura 66** – Ilustração dos agregados obtidos para as formulações: B2Ca, B4Ca, B6Ca, B10Ca e B20Ca após teste de expansão.

Na figura 67 estão representadas duas imagens por observação no microscópio óptico para avaliar as diferenças na microestrutura interna entre os agregados obtidos industrialmente na unidade industrial de Avelar e a amostra B10C. É notória a diferença entre as microestruturas: em a) verifica-se uma coloração mais negra e o tamanho médio de poro é no geral muito menor e em b) verifica-se uma coloração negra mas em certos

pontos uma coloração mais acinzentada, as cavidades dos poros são maiores. É visível nestas imagens a diferença da carapaça vítrea que envolve os agregados.



**Figura 67** – Ilustração da microestrutura interna das amostras: a) agregado obtido industrialmente e b) amostra B10C.

**Capítulo V**

---

**CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS**

## 5. Conclusões e trabalhos futuros

Este trabalho pretendia o ajuste de fusibilidade de amostras da produção da unidade industrial de Avelar que apresentavam problemas de fusibilidade na parte final do processo. Após comparação de matérias-primas e amostras de produções de diferentes países referentes a produções do grupo Saint-Goiban avaliaram-se características das misturas que melhorassem o processo produtivo testando-se estas em novas formulações e avaliou-se o efeito destas nas amostras da produção de Avelar.

Foi efectuada uma caracterização completa às amostras cedidas pelo grupo SG verificando-se que existiam diferenças muito significativas de unidade para unidade de produção. No geral, as amostras do grupo SG apresentam teores elevados de calcite e feldspatos. Pretendeu-se estudar também o efeito da introdução de calcite como aditivo a formulações na unidade industrial de Avelar para avaliar a acção como agente porogéneo e a sua acção na expansibilidade e fusibilidade de novas formulações.

Os resultados obtidos mostraram que existem diferenças químicas e mineralógicas entre as matérias-primas e amostras da unidade industrial de Avelar. As diferenças químicas e mineralógicas são registadas entre a comparação de matérias-primas e amostras de produção. Quanto à análise granulométrica verificou-se que não existem alterações significativas quanto ao tamanho médio de partícula. Esta semelhança sugere que as condições de preparação/moagem, controlada na mesma fábrica são semelhantes e apresentam reprodutibilidade que se espera na produção e, por isso, as reactividades das misturas serão muito semelhantes. Quanto ao comportamento térmico verifica-se também que não existem alterações significativas; existem diferenças de intensidade e prolongamentos de intervalos de reacção resultantes de diferenças de percentagens de minerais argilosos ou matéria orgânica mas registando-se as mesmas reacções. Em termos de expansibilidade existem diferenças entre amostras de boa produção e entre amostras de má produção e entre estas duas, não se verificando em condições laboratoriais, mesmo aumentando a temperatura, existência de excessiva fusibilidade. Nas amostras de produção de Avelar as melhores condições laboratoriais em termos de expansibilidade são a temperatura 1190°C e 10 minutos de patamar. Não apresentam em



## Capítulo V – Conclusões e trabalhos futuros

termos de morfologia externa diferenças relativas às produzidas industrialmente, no entanto, a microestrutura interna apresenta cavidades maiores e coloração mais clara.

Relativamente às amostras da produção SG verifica-se que existem grandes diferenças químicas e mineralógicas nas amostras de produção de país para país. No geral caracterizam-se por possuir maiores teores de feldspatos e carbonatos que as amostras da produção de Avelar. Comparativamente com estas verifica-se que têm tamanho médio de partícula inferior. Nos testes de expansão verifica-se que os agregados são obtidos a temperaturas cerca de 40°C mais baixo, devido à maior reactividade dos pós e maior percentagem nas formulações de feldspatos e carbonatos.

As formulações foram testadas em diferentes condições: temperatura e variação granulométrica. Os melhores resultados são referentes à temperatura de 1180°C e 10 minutos de patamar relativas às formulações B2Ca, B4C, B6C e B10C. Obtiveram-se para estas formulações maior expansibilidade, menor densidade e menor absorção de água relativamente à amostra de referência nas mesmas condições. Existem diferenças na morfologia dos agregados onde se verificou uma ligeira deformação, uma carapaça vítrea mais espessa e aumento regular das cavidades na microestrutura.

Em comparação com agregados produzidos industrialmente, a adição de percentagens de carbonato de cálcio até 10% possibilita um aumento de expansibilidade e redução da densidade, bem como uma redução da temperatura de operação de pelo menos 10°C.

As propostas de estudo futuro com vista ao complemento do trabalho aqui desenvolvido, visam esclarecer os mecanismos de expansão, produção de agregados leves e sua aplicação:

Propõe-se a modelação do fenómeno de expansão em função de minerais composicionais como carbonatos, por recurso a composições elaboradas a partir de reagentes comerciais de elevada pureza;

Validação por ensaios de produção industrial;

Incorporação dos agregados numa matriz de cimento e posterior análise do desempenho; em particular, avaliar a reactividade potencial do agregado com espécies alcalinas do ligante.

## Capítulo V – Conclusões e trabalhos futuros

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## Referências bibliográficas

**Bailey, S. W.** (1980) – Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays and Clay Minerals*, 28, 73-78.

**Boch P., Nièpce J.** (2001) Ceramic materials process, properties and applications. ISTE.  
**BS 3406-2(1984):** Methods for determination of particle size distribution. Recommendations for gravitational liquid sedimentation methods for powders and suspensions. British Standard Institution, London.

**Callister, William.** Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 6ª ed. Rio de Janeiro LTC, 2002.

**Chandra S., Berntsson L.** (2002) Light weight aggregate concrete science, technology and applications. Chalmers University of Technology Göteborg, Sweden.

**Coroado, J.** Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar”. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2000. Tese para obtenção de grau de Doutor em Geociências.

**Couigny, G.**, “Spécifications sur les Matières Premières Argileuse Pour la Frabrication de Granulats Légers Expanses”, Bullentin of the International Association of Engeneering Geology de l’Association Internationale de Géologie de l’Ingénieur”, N°41, Paris, 1990 (47-55).

**Cultrone G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J.,** (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral.* 13, 621–634.

**Damiani, J.C., Perez, F., Melchiades, F.G., Boschi, A.O.,** “Coração negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possiveis Soluções”, *Cerâmica Industrial*, 6 (2) Março/Abril, 2001 (12-16).

## Referências bibliográficas

**De’Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, De’Gennaro, M., Dondi, M., Langella, A.,** “Zeolitic Tuffs as Raw Materials For Lightweight Aggregates”, *Applied Clay Science*, 25 (2004) 71-81.

**De’Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, De’Gennaro, M., Dondi, M., Langella, A.,** “Neapolitan Yellow Tuff as Raw Material for Lightweight Aggregates in Lightweight Structural Concrete Production”, *Applied Clay Science*, 25 (2005) 309-319.

**Deer, W.A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1963)** – Rock forming minerals. John Wiley & Sons, New York, Vol. 4.

**DIN 51045:1989** – Determination of thermal expansion of solid principles. Deutsches instituit fur Normung, Berlin.

**Duminuco P., Messiga, B., Riccardi, M.P., (1998).** “Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions”. *Thermoch. Acta* 321, 185–190.

**Fakhfakh E., (2006),** “Effects of sand addition on production of lightweight aggregates from Tunisian smectite-rich clayey rocks”. *Applied clay science (Elsevier). ScienceDirect.*

**Ferraz, E. (2004),** *Caulinos de Alvarães: Propriedades e aplicações cerâmicas.* Aveiro: Universidade de Aveiro. Tese para obtenção de grau de Doutor em Geociências.

**Fonseca A.,** Tecnologia do processamento cerâmico. Universidade Aberta, Lisboa (2000).

**Ginés, F., Feliú, C., Grecía-Ten, J. & Sanz, V. (1997)** – Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36, 25-30.

**Gomes C. (1986)** “Argilas - O que são e para que servem”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

## Referências bibliográficas

- Gomes C.**, “Argilas Aplicações na indústria”. Aveiro (2002).
- Grim, R. E.** (1968) – Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Co., New York
- Holm A.**, “Lightweight Concrete and Aggregates”, American Society for Testing and Materials 48 (1994): 522-532.
- Jordán M.M., Sanfeliu, T., de la Fuente, C.**, (2001). “Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies”. Appl. Clay Sci. 20, 87–95.
- Jouenne C.** (1990) Traité de céramiques et matériaux minéraux. Septima, Paris.
- Klein, C. & Hurlbut, C. S.** (1999) – Manual of mineralogy (after James D. Dana). 21<sup>st</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Lucas, D. B.** (1991) – Matérias-primas naturais para a cerâmica e vidro. Geonovas, N<sup>o</sup> Especial 2, 16-27.
- M. J. Trindade, M.I.Dias, J.Coroado, F.Rocha** (2009). “Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. Applied clay science 42, 345-355.
- Merikallio T., Mannonen R. and Penttala V.**, “Drying of Lightweight Concrete Produced from Crushed Expanded Clay Aggregates”, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 9, (1996), pp. 1423-1433.
- Moore, F.** (1963) – Two instruments for studying the plasticity of clays. Journal of Scientific Instruments, 40, 228-231.
- Murray H.** (2007) Applied clay mineralogy occurrence, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Developments in clay science (Elsevier).

## Referências bibliográficas

**Patente** N°519.928, “Procédé de Fabrication d’Agglomérés Pour de Briques ou Éléments Analogues et Produits Résultant de ce Frabrication”, Office Natinal de la Propriété Industrielle, Juin, 1921 (Paris).

**Patente** N°969218, “Process and Rotary Kiln for the Production of Light-Weight Material From Wet, Plastic Clay”, The Patent Office, Setember, 1964 (London).

**Peters T., Iberg, R., (1978).** “Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays”. *Ceram. Bull.* 57, 503–509.

**Raupp F.,** Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: Composições cerâmicas e cimentícias. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006. Tese para a obtenção de grau de Doutor em ciência e engenharia de materiais.

**Ribbe, P. H. (1975)** – Feldspar mineralogy. *Reviews in mineralogy.* Mineralogical Society of America, Vol. 2, Washington, D. C.

**Riccardi M.P., Messiga, B., Duminuco, P., (1999).** “An approach to the dynamics of clay firing”. *Appl. Clay Sci.* 15, 393–409.

**Riley, C.M.,** “Relation of Chemical Properties to the Bloating Clays”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.34, No.4, April 1951 (121-128).

**Ronov, A.B. & Yaroshevsky, A. (1969)** – Chemical Composition of the Earth’s crust. American Geophysical Union, Washington D. C., Monograph n°13.

**Satoshi K., Kaoru K., Hidehiro K., Masayuki H.,** “A novel fluidized bed process to produce fine-grade artificial lightweight aggregates”, *Powder Technology* 146 (2004): 111-120.

**Smith W. (1998)** *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*, Terceira edição. McGraw Hill.

## Referências bibliográficas

**Streetes, V.L & Wylie, E.B.** (1975) – Fluid mechanics. 6<sup>th</sup> edition, McGraw Hill Inc, New York.

**Traoré K., Kabré, T.S., Blanchart, P.,** (2003). Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. *Ceram. Int.* 29, 377–383.

**Webb P. A.,** Volume and Density Determinations for Particle ; Micromeritics Instrument Corp. 2001.

**Weinecke, M.H., Faulkner, B.P.,** “Production of Lightweight Aggregate from Waste Materials”, *Mining Engineering*, 54 (11), Nov.2002 (39-43).

[www.weber.com.pt](http://www.weber.com.pt)