



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2014

Departamento de Geociências

**TÂNIA DE
OLIVEIRA
SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS
BARREIROS DE OLIVEIRA DO BAIRRO**



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2014

Departamento de Geociências

**TÂNIA DE
OLIVEIRA
SILVA**

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS BARREIROS DE OLIVEIRA DO BAIRRO

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, Ramo de Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e do Doutor Álvaro Filipe Monteiro Oliveira da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Dedico este trabalho aos meus pais e à memória do meu avô

o júri
presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina

Professor Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Doutor Álvaro Filipe Monteiro Oliveira

Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Prof. Doutora Maria Isabel Gonçalves Fernandes

Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências de Universidade do Porto

agradecimentos

Primeiro e mais importante, aos meus pais, que sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado e me apoiaram e incentivaram em todos os momentos, a quem devo tudo o que sou.

À Professora Doutora Maria do Rosário Azevedo pelo acompanhamento, disponibilidade, orientação científica e ajuda assim como pelos ensinamentos e incentivos ao longo destes anos.

Ao Doutor Álvaro Filipe Monteiro Oliveira agradeço a orientação científica, acompanhamento e disponibilidade, principalmente durante o tempo de estágio no Laboratório Nacional de Energia e Geologia – S. Mamede de Infesta, assim como por me ter dado a oportunidade de trabalhar no referido laboratório.

À D. Helena Coelho, Sr. António Selores e Sr. Belmiro agradeço toda a disponibilidade e amizade com que me receberam no LNEG, para além de toda a ajuda que me deram na realização dos ensaios mineralógicos e tecnológicos, bem como ao Sr. Mário Monteiro que me mostrou um pouco dos ensaios tecnológicos para Rochas Ornamentais.

À Engenheira Cristina Sequeira pela ajuda na realização dos ensaios de FRX.

Ao Tiago por todo o apoio, amizade e compreensão, principalmente nesta fase final.

Aos meus colegas e acima de tudo amigos, Bárbara, Joana, Luciana e Rafael, serei eternamente grata por todo o apoio e amizade que me deram,

À Renata por me ter acolhido em sua casa durante a duração do estágio.

A todos os professores que tive, em especial ao Professor Carlos Sidónio das Neves Marabuto, o primeiro de todos, por me ter ensinado que a exigência é o melhor caminho e à Professora Maria Isabel Pinto por me ter despertado para a Geologia.

Ao meu avô, que esperou por mim.

palavras-chave

Argila, mineralogia, caracterização tecnológica, geoquímica, cerâmica, barreiros, Oliveira do Bairro, Vale do Cértima

resumo

Neste trabalho foram efectuados trabalhos de cartografia dos Barreiros de Oliveira do Bairro e de natureza mineralógica, química e tecnológica das argilas presentes nestes barreiros.

As barreiros de Oliveira do Bairro são compostos por camadas siltíticas avermelhadas, compostas por níveis siltíticos e siltítico-arenosas alternados de cor vermelha e cinzenta.

As argilas de Oliveira do Bairro apresentam uma composição rica em ilite e quartzo.

Apresentam-se ainda possíveis aplicações para estas argilas, tendo em conta os resultados da caracterização tecnológica.

Por último faz-se uma comparação dos resultados obtidos com os resultados obtidos por Oliveira (2010) para argilas também presentes no Vale do Cértima, confirmando-se que os depósitos de Oliveira do Bairro pertencerão ao Triásico.

keywords

Clay, mineralogy, technological characterization, geochemistry, ceramics, claypits, Oliveira do Bairro, Vale do Cértima.

abstract

In this work there were made the mapping of Oliveira do Bairro's claypits and several mineralogical, chemical and technological studies of clays found in these pits.

The pits of Oliveira do Bairro feature reddish layers with high content of silt, composed by alternated red and gray levels.

The clays found in Oliveira do Bairro show a composition rich in illite and quartz.

It is also presented potential applications for these clays, taking into account the results of the technological characteristics.

Finally there is a comparison of the results with the results obtained by Oliveira (2010) for clays also found in Vale do Cértima, showing that the deposits of Oliveira do Bairro belong to Triassic.

Índice

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objectivos	3
1.2.	Metodologia	3
1.3.	Estrutura da tese.....	4
2.	ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO	7
2.1.	Enquadramento geográfico	9
2.2.	Enquadramento geológico geral.....	11
2.3.	Enquadramento geológico de pormenor.....	12
2.4.	Enquadramento histórico	17
3.	CARTOGRAFIA E TRABALHO DE CAMPO	19
3.1	Introdução	21
3.2	Cartografia e amostragem.....	22
3.3	Caracterização dos barreiros	23
4.	METODOLOGIAS	29
4.1	Preparação das Amostras	31
4.1.1	Quarteamento e secagem.....	31
4.1.2	Moagem	32
4.2	Ensaio Granulométrico	32
4.3	Análise Mineralógica	33
4.3.1	A técnica de difracção de raios X.....	33
4.3.2	Análises mineralógicas de amostra integral	35
4.3.3	Análises mineralógicas da fracção inferior a 2 micra.....	36
4.4	Análises Térmicas.....	37
4.4.1	Análise térmica diferencial e gravimétrica	37
4.5	Análise química.....	38
4.5.1	A técnica de fluorescência de raios X.....	39
4.5.2	Preparação de Pastilhas Prensadas para FRX	40
4.6	Ensaio cerâmico de caracterização tecnológica	41
4.6.1	Limites de Atterberg	41
4.6.2	Determinação do pH	44
4.6.3	Cozedura	45

4.6.4	Retracção linear: verde-seco, seco-cozido e total	45
4.6.5	Resistência mecânica à flexão	46
4.6.6	Absorção de água	48
5.	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA	51
5.1	Granulometria	53
5.2	Análise mineralógica por difracção de raios X	58
5.3	Análises Térmicas	59
5.4	Análises Químicas por Fluorescência de Raios X	63
5.5	Caracterização tecnológica	65
5.5.1	Cor	65
5.5.2	Limites de Atterberg	66
5.5.3	Determinação de pH	67
5.5.4	Retracção linear	68
5.5.5	Resistência mecânica à flexão	69
5.6	Comparação com resultados de trabalhos anteriores	70
6.	CONCLUSÕES	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

Índice de Ilustrações

Figura 2.1:	Localização geográfica da vila de Oliveira do Bairro (extraído do Google Earth).....	9
Figura 2.2:	Localização da área em estudo (extraído do Google Earth).....	10
Figura 2.3:	Mapa geológico simplificado da Península Ibérica mostrando as principais unidades morfoestruturais que a constituem (extraído Vera et al., 2004).....	11
Figura 2.4:	Localização da Bacia do Rio Cértima no território continental português (Ribeiro, 2012).....	13
Figura 2.5:	Depressão do Cértima. 1: Sectores soerguidos; 2: Sectores deprimidos; 3: Crista quartzítica; 4: Acidentes estruturais; 5: Cursos de água; FM: Falha marginal; FVP: Falha Verin-Penacova; FL: Falha da Lousã; EAMP: Eixo Arunca-Montemor-Palhaça; CSBV: Cavalgamento da Boa Viagem; Fmond: Flexura do Mondego; BM: Bacia de Mortágua; BLA: Bacia Lousã-Arganil (extraído de Dinis, 2004).....	13
Figura 2.6:	Geologia da zona envolvente da área de estudo (extraído de ARH, 2012).	16

Figura 3.1: Imagem satélite da área de estudo, mostrando a localização de alguns barreiros (extraído do Google Earth).....	22
Figura 3.2: Extracto da Folha 197 da Carta Militar de Portugal na escala 1:25000, mostrando a localização dos barreiros (a laranja) e os pontos de amostragem (a verde).....	23
Figura 3.3: Aspecto geral da sequência Triásica no Barreiro 1.....	25
Figura 3.4: Sucessão sedimentar do Triásico superior ravinada por depósito do Plio-Quaternário (?).....	25
Figura 3.5: Alternância de bancadas siltítico-argilosas no Barreiro 1.....	25
Figura 3.6: Aspecto da amostra colhida em nível siltítico-argiloso cinzento do Barreiro 1 (OB 1.3).....	25
Figura 3.7: Aspecto de pormenor do conglomerado de base da cobertura Plio-Quaternária (?).....	26
Figura 3.8: Nível conglomerático matriz-suportado da cobertura Plio-Quaternária (?)	26
Figura 3.9: Aspecto geral da sequência Triásica no Barreiro 2.....	27
Figura 3. 10: Alternância de bancadas siltítico-argilosas vermelhas e cinzentas no Barreiro 2.....	27
Figura 3.11: Superfície erosiva no contacto entre a sequência Triásica (conjunto inferior) e os depósitos grosseiros do Plio-Quaternário (?) (unidade superior).....	28
Figura 3.12: Colheita de amostras no Barreiro 3 (Amostras OB3.1 e OB.3.2).....	28
Figura 4.1: Derivação da lei de Bragg. θ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, d é a distância entre planos e ABC o percurso extra que a radiação difractada pelo átomo B tem de percorrer.....	34
Figura 4.2: Representação esquemática da excitação e emissão de energia num átomo.....	39
Figura 4.3: Diagrama de Casagrande, indicando os campos das argilas com propriedades plásticas distintas (extraído de Gomes, 2002).....	42
Figura 4.4: Concha de Casagrande (adaptado de Fernandes, 2006).....	44
Figura 4. 5: Determinação do limite de liquidez.....	44
Figura 4.6: Provetes cozidos a 850 °C, 950 °C e 1050° C.....	46
Figura 4.7: Realização do ensaio de resistência mecânica à flexão num provete.....	49
Figura 4.8: Realização do ensaio de absorção.....	50
Figura 5.1: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Shepard (1954).....	54
Figura 5.2: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.1.....	55
Figura 5.3: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.2.....	55

Figura 5.4: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.3.....	55
Figura 5.5: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.2.1.....	56
Figura 5.6: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.2.2.....	56
Figura 5.7: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.1.....	56
Figura 5.8: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.2.....	57
Figura 5.9: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.3.....	57
Figura 5.10: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.4.....	57
Figura 5.11: Projecção das amostras no diagrama ternário de Winkler (1954). 1 - Tijolo maciço; 2 - Tijolo furado; 3 - Telha; 4 – Tijoleira.....	58
Figura 5.12: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.1.....	61
Figura 5.13: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.2.....	61
Figura 5.14: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.3.....	62
Figura 5.15: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.1.....	62
Figura 5.16: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.2.....	62
Figura 5.17: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.3.....	63
Figura 5.18: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.3.....	63
Figura 5.19 Provetes da amostra OB.1.1 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	66
Figura 5.20 Provetes da amostra OB.1.2 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	66
Figura 5.21 Provetes da amostra OB.1.3 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	66
Figura 5.22 Provetes da amostra OB.2.1 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.23 Provetes da amostra OB.2.2 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.24 Provetes da amostra OB.3.1 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.25 Provetes da amostra OB.3.2 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.26 Provetes da amostra OB.3.3 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.27:Provetes da amostra OB.3.4 (da base para o topo: verde/seco, 850°C, 950°C e 1050°C).....	67
Figura 5.28: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Casagrande,	68

modificado por Gippini (1969). A-óptimo, B- adequado.....	
Figura 5. 29: Diagrama triangular argila – silte – areia (retirado de Oliveira, 2010).....	72
Figura 5.30: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos da mineralogia dos depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010)....	73
Figura 5.31: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos dos elementos maiores dos depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010).....	74
Figura 5.32: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos dos elementos menores dos depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010).....	74
Tabela 2. 1 – Principais características das unidades sedimentares do Plio-Quaternário do Vale do Cértima (extraído de Dinis, 2004 e Oliveira, 2010).....	18
Tabela 4. 1– Classificação dimensional de partículas.....	33
Tabela 5.1 – Parâmetros granulométricos das amostras analisadas.....	53
Tabela 5.2 – Mineralogia da amostra integral.....	58
Tabela 5.3 – Mineralogia da fracção < 2 µm.....	58
Tabela 5.4 – Composição química em elementos maiores das amostras estudadas (resultados em %)......	64
Tabela 5.5 – Análises químicas de elementos traço das argilas estudadas (valores em ppm).....	65
Tabela 5.6 – Valores dos limites de Atterberg nas amostras estudadas.....	68
Tabela 5.7 – Valores de pH nas amostras estudadas.....	69
Tabela 5.8 – Retracção dos provetes das amostras.....	69
Tabela 5.9 – Resistência mecânica à flexão dos provetes das amostras.....	70
Tabela 5.10 – Absorção de água.....	71
Tabela 5. 11 – Resultados médios da composição mineralógica analisada por difracção de raios X das argilas da região de Vale do Cértima (Oliveira, 2010).....	73
Tabela 5. 12 – Teores médios dos elementos maiores das argilas das zonas de Anadia, Aguada de Cima, Monsarros e Vale Grande (Oliveira, 2010).....	73
Tabela 5. 13 – Teores médios dos elementos traço das argilas das zonas de Anadia, Aguada de Cima, Monsarros e Vale Grande (Oliveira, 2010).....	74

1. INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A dissertação para a obtenção do título de mestre em Engenharia Geológica que agora se apresenta intitula-se “Caracterização Tecnológica dos Barreiros de Oliveira do Bairro” e tem como principal objectivo o estudo das argilas dos barreiros de Oliveira do Bairro (distrito de Aveiro).

Apesar da sua importância na economia da região, os trabalhos publicados sobre os barreiros de Oliveira do Bairro são escassos. É de sublinhar ainda que a geologia da área em estudo também não é conhecida em pormenor pois está localizada num sector do território continental português que ainda não foi coberto pela cartografia geológica na escala 1/50000. Deste modo, pretende-se que esta tese contribua com novos dados para o melhor conhecimento dos barreiros existentes na zona.

1.1. Objectivos

Para a realização deste trabalho definiram-se os seguintes objectivos principais:

1. Proceder ao levantamento dos diferentes barreiros existentes na zona de Oliveira do Bairro;
2. Colher amostras representativas dos depósitos lutíticos e obter dados estratigráficos sobre os barreiros;
3. Realizar o estudo mineralógico, químico e tecnológico das argilas amostradas;
4. Avaliar o potencial interesse das argilas estudadas para aplicação na indústria cerâmica.

1.2. Metodologia

A actividade desenvolvida durante o período de preparação da tese incluiu as seguintes etapas fundamentais: pesquisa bibliográfica, trabalho de campo e amostragem, estudo mineralógico, químico e tecnológico das argilas amostradas e análise e interpretação dos resultados.

A pesquisa bibliográfica envolveu a recolha de toda a informação disponível sobre a geologia da zona em estudo, sobre os parâmetros tecnológicos em que se deve basear a caracterização das argilas e sobre as normas de qualidade reguladoras da sua utilização como matérias-primas cerâmicas.

O trabalho de campo iniciou-se com um estudo exploratório da região para identificar e localizar os barreiros existentes na zona em estudo. Em seguida, procedeu-se à caracterização macroscópica das frentes de exploração acompanhada, sempre que possível, pela identificação das paragéneses minerais presentes e registo fotográfico dos afloramentos. Com base no levantamento efectuado, seleccionaram-se os pontos de amostragem e colheram-se as amostras para posterior estudo mineralógico, químico e tecnológico.

Uma das etapas mais trabalhosas da presente investigação consistiu na preparação das amostras para análise mineralógica, química e tecnológica e na execução dos diferentes ensaios e/ou análises. A obtenção de análises mineralógicas por difracção de Raios X e todos os ensaios tecnológicos (granulometria, retracção linear, resistência mecânica à flexão, absorção e limites de Atterberg) foram realizados durante um estágio no LNEG – S. Mamede de Infesta, sob a supervisão do Doutor Álvaro Filipe Monteiro Oliveira. As análises químicas de elementos maiores e traço em rocha total foram efectuadas por Fluorescência de Raios X no laboratório de Raios X da Universidade de Aveiro.

Por fim, procedeu-se ao tratamento, compilação e interpretação dos dados adquiridos ao longo das fases de trabalho descritas anteriormente, o que incluiu: (a) a elaboração de um mapa com a localização dos barreiros usando o suporte informático “ARCGIS” versão 9.3.1, (b) a análise das propriedades geomecânicas e geoquímicas das amostras estudadas, (c) a avaliação das suas potencialidades para exploração como matéria-prima cerâmica e (d) a redacção do documento final (Dissertação/Tese).

1.3. Estrutura da tese

Para além deste capítulo introdutório e das referências bibliográficas, a presente dissertação é constituída por mais cinco capítulos organizados da seguinte forma:

Capítulo 2 – Enquadramento Geológico. Este capítulo inicia-se com o enquadramento geográfico e geológico da zona de estudo. Segue-se uma breve introdução sobre a história da exploração de argila na região e termina com uma referência aos trabalhos prévios realizados na zona.

Capítulo 3 – Cartografia e Trabalho de Campo. Neste capítulo descreve-se o trabalho de campo efectuado nos barreiros de Oliveira do Bairro e apresenta-se o mapa com a sua localização em suporte ARCGIS.

Capítulo 4 – Metodologias. No capítulo 4 são descritas as várias técnicas analíticas e ensaios utilizados na caracterização das amostras colhidas.

Capítulo 5 – Caracterização Mineralógica, Química e Tecnológica. Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados bem com os dados geoquímicos das amostras estudadas.

Capítulo 6 – Conclusões. Neste capítulo, discutem-se os resultados obtidos e apresentam-se as principais conclusões desta dissertação.

2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

CAPÍTULO 2: ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

Este capítulo inicia-se com um breve enquadramento geográfico e geológico da área em estudo e sintetizam-se os principais trabalhos prévios publicados sobre a geologia da região. No final do capítulo, apresenta-se uma revisão histórica sobre a exploração das argilas na área estudada.

2.1. Enquadramento geográfico

A área em estudo localiza-se em Oliveira do Bairro (distrito de Aveiro) na região Centro de Portugal (Figura 2.1). Ocupa uma área de aproximadamente 2 km² e é abrangida pela folha número 197 (Anadia) da Carta Militar de Portugal, na escala 1:25000, publicada pelo Instituto Geográfico do Exército (Figura 2.2).

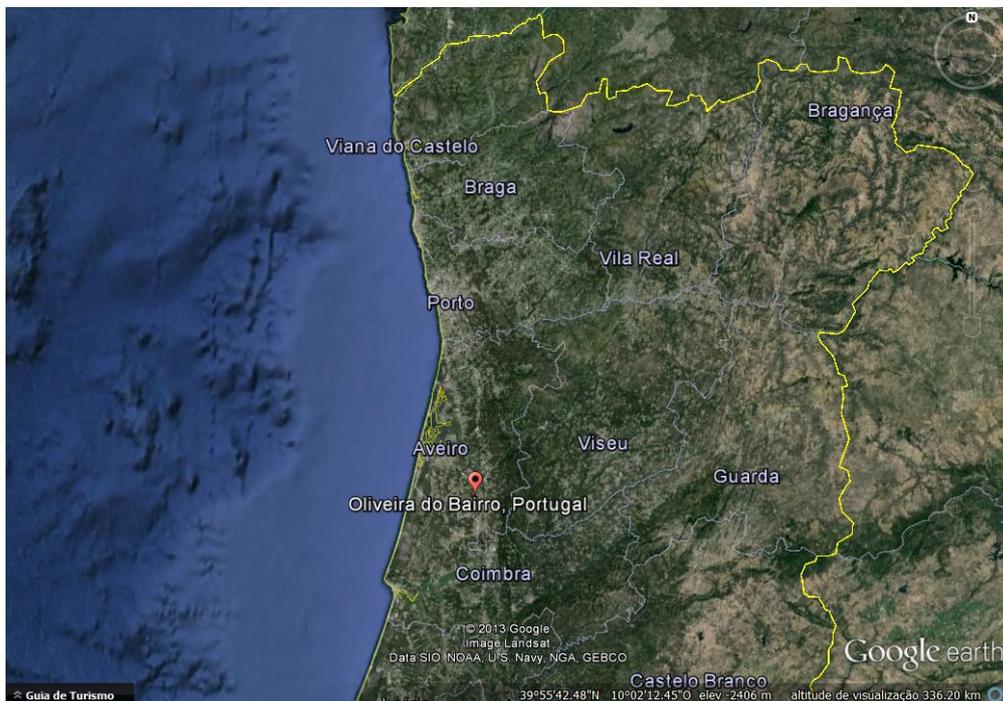


Figura 2.1: Localização geográfica da vila de Oliveira do Bairro (extraído do Google Earth).

A freguesia de Oliveira do Bairro é sede do concelho com o mesmo nome e situa-se 23,8 km a sul de Aveiro. Tem uma área de 86,40 km², sendo limitada a sul, pela

freguesia de Sangalhos, a este, pelas freguesias de Aguada de Baixo e de Barrô, a oeste pela freguesia do Troviscal e a norte pela freguesia de Oiã.

O limite setentrional e oriental são marcos vivos e naturais e estão representados pelos rios Levira e Cértima, respectivamente, que constituíram no passado duas vias com algum movimento fluvial, onde navegavam barcos e onde confluíam os ribeiros, também eles, outrora vias de acesso e ligação entre terras (Mota, 2002).



Figura 2.2: Localização da área em estudo (extraído do Google Earth).

Trata-se de uma região muito aplanada, embora seja de salientar que a sede da freguesia do mesmo nome se alcandora num cume em relação aos terrenos baixos das margens do rio Cértima, de um lado, e do rio Levira, do outro.

O acesso principal à área em estudo faz-se pela estrada N235 e por algumas estradas municipais e florestais. Tendo em conta as suas reduzidas dimensões, é possível cobrir a área a pé, não havendo necessidade de nenhum meio de deslocação especial, apesar do acesso aos barreiros nem sempre ser fácil durante e após períodos de chuva.

2.2. Enquadramento geológico geral

Do ponto de vista geológico, os barreiros de Oliveira do Bairro fazem parte de um conjunto sedimentar de idade meso-cenozóica que ocupa o bordo oeste do território continental português, designado na literatura por Orla Mesocenozóica Ocidental (Fig. 2.3). A Orla Mesocenozóica Ocidental é limitada a este pelos terrenos precâmbrios e paleozóicos do Maciço Ibérico intensamente afectados por deformação e metamorfismo durante a orogenia varisca (400-260 Ma) e intruídos por abundantes volumes de rochas graníticas nas últimas fases da mesma orogenia (Fig. 2.3).

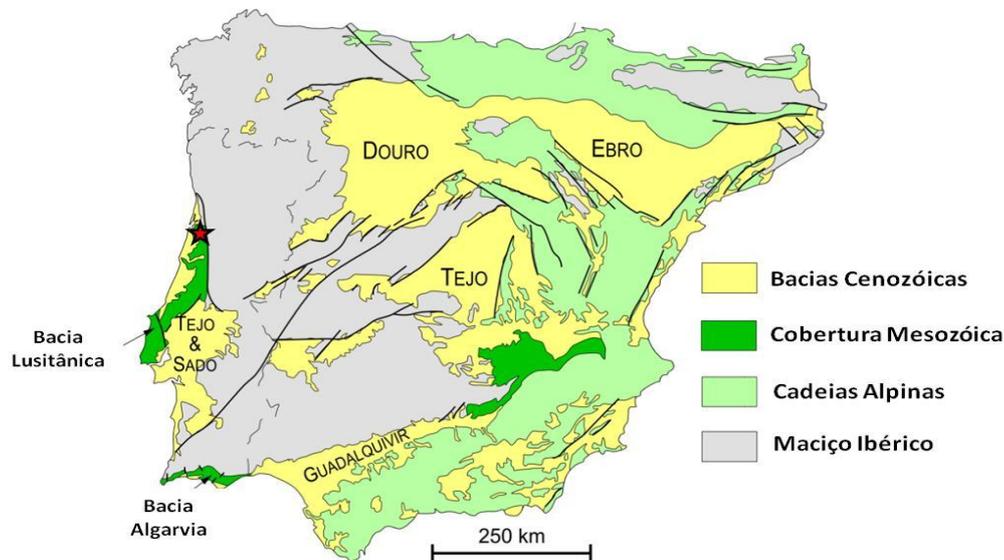


Figura 2.3: Mapa geológico simplificado da Península Ibérica mostrando as principais unidades morfoestruturais que a constituem (extraído Vera et al., 2004).

No interior da Orla Mesocenozóica Ocidental é possível individualizar dois grandes grupos de terrenos com idades e características estratigráficas distintas: os depósitos mesozóicos e os depósitos cenozóicos (Fig. 2.3). Os primeiros constituem uma possante sequência sedimentar, com uma espessura máxima de cerca de 5 km e idades compreendidas entre o Triásico superior e o Cretácico, acumulada numa depressão alongada segundo a direcção NNE-SSW, conhecida como Bacia Lusitânica (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Wilson *et al.*, 1989). A génese e evolução desta fossa, que se instalou no bordo ocidental do Maciço Ibérico durante o Mesozóico, estão intimamente relacionadas com o processo de fragmentação do supercontinente Pangea e as sucessivas fases de “rifting” que ocorreram na margem oeste ibérica durante a abertura do Atlântico Norte (Kullberg *et al.*, 2006).

Por outro lado, os materiais pós-cretácicos representados na Beira litoral terão sido depositados num período geológico relativamente curto ($3 \pm 0,5$ Ma), entre o Pliocénico superior e o Quaternário. No seu conjunto, estes depósitos integram a chamada Plataforma Litoral cuja evolução está intimamente ligada ao rejogo de estruturas variscas e tardi-variscas durante o ciclo alpino (Dinis, 2004). Com efeito, a partir do Cretácico Superior, o regime distensivo iniciado no Triásico é substituído por fases compressivas relacionadas com o movimento de rotação da Península provocado pela colisão da microplaca Ibérica contra as placas Africana e Euroasiática (e.g. Ribeiro *et al.*, 1990, Rosembaum *et al.*, 2002; Kullberg *et al.*, 2006; Miranda *et al.*, 2009).

Regra geral, o Pliocénico/Plistocénico da Orla Ocidental portuguesa está materializado por um conjunto detrítico com uma influência marinha mais marcada na base e nas áreas mais próximas do litoral actual e um carácter predominantemente continental no topo e nos sectores mais internos, testemunhando um ciclo de tendência progratativa (e.g. Azevedo, 1982, Cunha *et al.*, 1993, Barbosa e Reis, 1996, Pimentel, 1997, Dinis, 2004). Estes sedimentos normalmente considerados na cartografia geológica como sendo de idade Plio-Quaternária (Teixeira & Zbyszewski, 1976; Barbosa, 1981), são predominantemente compostos por areias e conglomerados ligados a antigos aparelhos fluviais e funcionaram como substrato que foi dissecado pela rede hidrográfica actual.

Em contrapartida, o registo sedimentar do Quaternário parece ter sido fortemente influenciado pelos sucessivos ciclos de glaciação / interglaciação e de instabilidade tectónica que marcaram este Período do Cenozóico, documentados pelos depósitos preservados nos vários níveis de terraços fluviais correlativos da incisão da rede hidrográfica actual (Dinis, 2004). Estão geralmente materializados por depósitos arenosos e conglomeráticos, mal calibrados e com grande variedade litológica de clastos.

2.3. Enquadramento geológico de pormenor

Os barreiros de Oliveira do Bairro estão localizados no vale do rio Cértima. A bacia hidrográfica do Rio Cértima é uma sub-bacia da bacia hidrográfica do Rio Vouga (Fig. 2.4). Está inserida na província da Beira Litoral e faz parte das sub-regiões do Baixo Vouga e Baixo Mondego (Ferreira, 2007).

A depressão do rio Cértima corresponde a um *graben* alongado na direcção N-S situado no limite entre a Plataforma Litoral e o Maciço Ibérico (Fig. 2.5). Apresenta uma forma em funil aberto para NNW com basculamento nesse sentido e é aproveitada pelo rio Cértima e pelo curso terminal dos rios Águeda e Vouga.

Em termos orográficos, a Depressão do Cértima posiciona-se, maioritariamente, abaixo dos 100 metros de cota e trata-se, *grosso modo*, de uma área de reduzido declive, englobando numerosos sectores aplanados, basculados em diversos sentidos (Dinis, 2004). No contacto com o Maciço Ibérico, o basculamento faz-se tendencialmente para oeste e é controlado por diversas falhas sub-meridianas com uma tectónica em tecla de piano (Dinis, 2004).

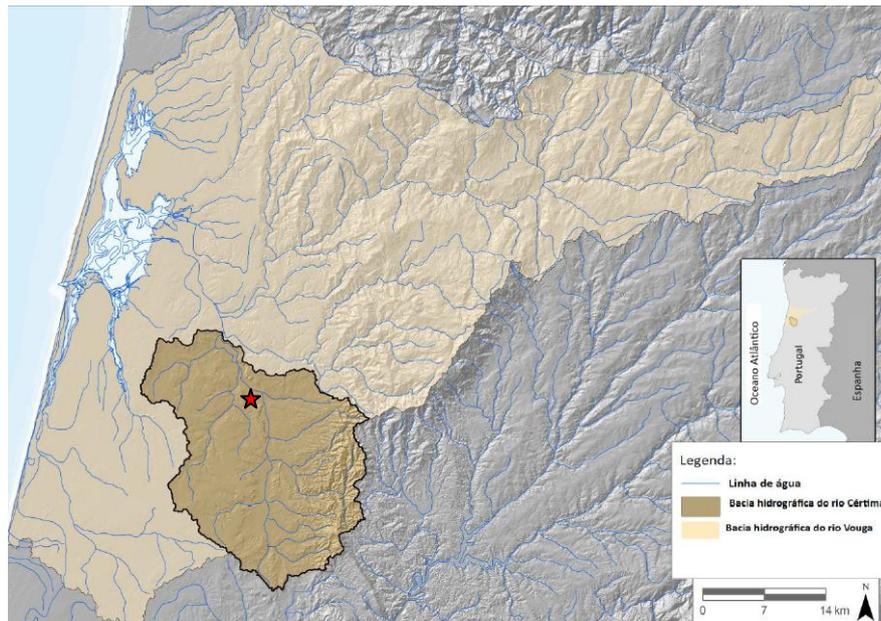


Figura 2.4: Localização da Bacia do Rio Cértima no território continental português (Ribeiro, 2012).

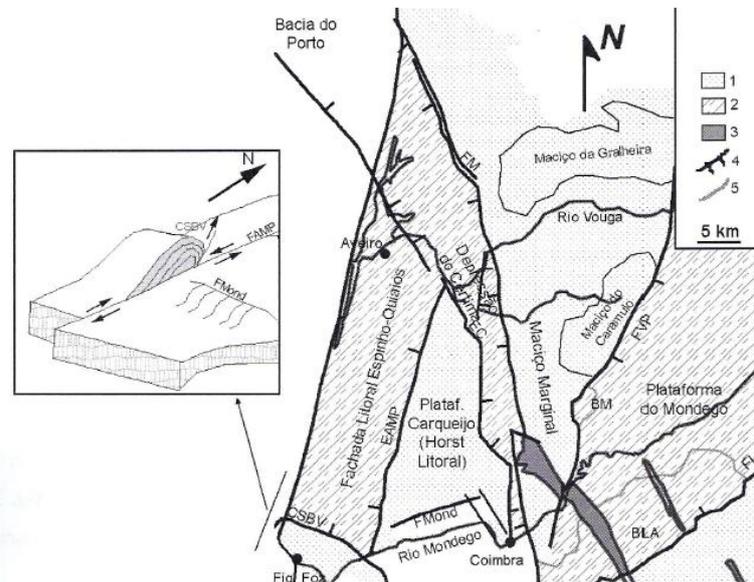


Figura 2.5: Depressão do Cértima. 1: Sectores soerguidos; 2: Sectores deprimidos; 3: Crista quartzítica; 4: Acidentes estruturais; 5: Cursos de água; FM: Falha marginal; FVP: Falha Verin-Penacova; FL: Falha da Lousã; EAMP: Eixo Arunca-Montemor-Palhaça; CSBV: Caval

As fracturas norteadas são cortadas por outras com direcções variando entre NW-SE e NE-SW, responsáveis pelo desenvolvimento de sectores subsidentes, de que são exemplo as pequenas sub-bacias de Aguada, Anadia e Pampilhosa onde se depositaram espessas séries sedimentares com idades atribuídas ao Pliocénico e Quaternário (Oliveira, 2010). Por outro lado, o limite ocidental da Depressão do Cértima é bem visível a sul, tornando-se menos claro para norte, nas proximidades da Pateira de Fermentelos, devido à presença de numerosas estruturas com rumos e jogos diversificados (Oliveira, 2010).

A área em estudo é abrangida pela folha 16-D da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000 que não foi ainda publicada. Na ausência de uma cartografia geológica de pormenor sobre o sector investigado, recorreu-se à informação disponibilizada em trabalhos de várias instituições e/ou autores para localizar os barreiros de Oliveira do Bairro (e.g. Teixeira e Zbyszewski, 1976; Barbosa, 1981; Barra, 1998, Dinis, 2004, ARH, 2012).

De acordo com o mapa geológico representado na Figura 2.6, extraído do documento “Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos Rios Vouga, Mondego e Lis integrados na Região Hidrográfica 4” publicado pela Administração da Região Hidrográfica Centro (ARH centro), os barreiros estudados fazem parte de um conjunto de afloramentos do Triásico que ocorrem na margem esquerda do rio Cértima e que poderão ter sido postos a descoberto devido ao encaixe da rede hidrográfica deste rio.

No entanto, a sequência Triásica contacta a sul com uma mancha relativamente extensa de depósitos do Plio-Quaternário (Fig. 2.6), pelo que se admitiu a hipótese dos barreiros de Oliveira do Bairro poderem corresponder a um prolongamento desta formação.

Com base nos dados existentes na bibliografia, a sucessão de idade Triásica superior (Retciano) que aflora nesta região é caracterizada por sedimentos detríticos vermelhos, fluviais e margino-litorais (conglomerados e arenitos com intercalações argilo-siltosas), que têm sido agrupados numa formação conhecida por “Arenitos de Eirol”, considerada equivalente da parte superior da Formação de Conraria do Grupo “Grés de Silves” (Kullberg *et al.*, 2006).

Na base da sequência, predominam os conglomerados vermelhos, com clastos de quartzo e quartzito dominantes, embora também possam incorporar blocos de granito. Em vários locais como Angeja e Serém, é possível verificar que estes sedimentos assentam em discordância sobre o soco existente, ravinando-o ligeiramente (Palain, 1976).

Sobre a fácies conglomerática de base, assentam bancadas areno-siltíticas, bem consolidadas, quase sempre micáceas, de cor vermelha, contendo frequentemente gesso, impregnações manganésíferas e intercalações de lenticulas de calhaus angulosos. Para o topo da série, a granulometria torna-se mais fina, essencialmente pelítica, as cores menos carregadas e a estratificação mais regular. As camadas do Triásico superior inclinam, em geral, 10 a 15° para SW (Teixeira e Zbyzewski, 1976) e estão, por vezes, afectadas por falhas normais com direcção W-E, como se pode observar em vários cortes junto da linha de caminho-de-ferro entre Eirol e no Requeixo.

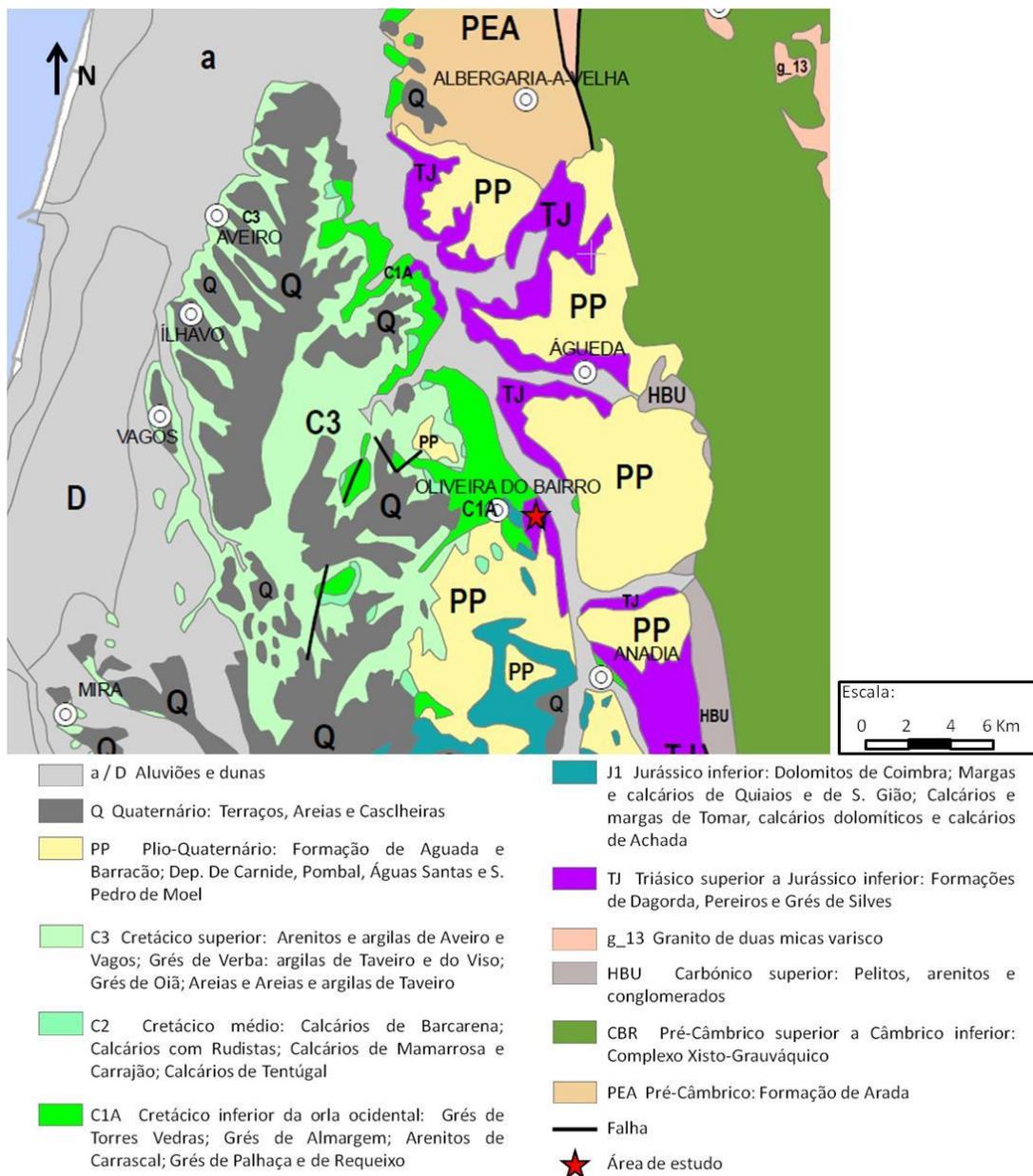


Figura 2.6: Geologia da zona envolvente da área de estudo (extraído de ARH, 2012).

O Grupo “Grés de Silves” em que se incluem os “Arenitos de Eirol” constitui uma faixa alongada na direcção Norte-Sul que se estende desde Águeda –Angeja-Macinhata do Vouga até Tomar, marcando o limite entre a Orla-Mesocenozóica Ocidental e os altos relevos do Maciço Ibérico, que teriam constituído a principal fonte de alimentação de sedimentos para a bacia. A sua deposição terá ocorrido em ambiente continental e clima semi-árido, com rios temporários meandriformes e formação de leques aluviais.

Na Depressão do Cértima, as unidades atribuídas ao Pliocénico/Plistocénico inferior apresentam espessuras máximas, contrastando com o que se observa nos sectores localizados a este, na transição para o Maciço Ibérico e, a oeste, na Plataforma de Carqueijo (Fig. 2.5). Estão especialmente bem representadas nas regiões de Anadia e Aguada, onde as suas espessuras chegam a ultrapassar os 50 metros (Dinis, 2004).

Nos trabalhos de Barbosa & Barra (2000) e Barra *et al.* (2002), referentes à cartografia dos depósitos Pliocénicos e Plio-Plistocénicos da área de Águeda-Anadia individualizam-se, da base para o topo, duas unidades litoestratigráficas, separadas por uma descontinuidade regional: a Formação de Aguada e a Formação da Gandra (Grade & Moura, 1977 e 1980). A primeira está circunscrita às plataformas de Aguada de Cima, Aguada de Baixo – Avelãs de Cima e Aguim – Anadia e é constituída por areias finas a muito finas, mais ou menos micáceas, com seixos rolados a sub-rolados, passando a areias médias com clastos de seixo rolado e intercalações de argilas negras para o topo. Inclui níveis argilosos altamente produtivos para as indústrias do barro branco e vermelho. A segunda apresenta uma distribuição mais ampla e é formada por níveis argilo-conglomeráticos, com cor avermelhada muito manchada.

Trabalhos mais recentes da autoria de Dinis (2004) e Oliveira (2010) permitiram integrar os depósitos do Plio-Quaternário do Vale do Cértima em sete unidades sedimentares distintas: Areias de Mala, Barro Negro de Aguada, Areias de Vale de Grou, Areias e Conglomerados de Carqueija, Argilas de Bioalvo, Argilas e Conglomerados de Anadia e Cascalheiras de Sangalhos, cujas características se resumem na Tabela 2.1.

É de referir, contudo, que as diferentes unidades que constituem o Plio-Quaternário da Plataforma Litoral possuem características líticas muito semelhantes e podem passar lateralmente umas às outras, de forma gradual ou por meio de interdigitações, o que dificulta, muitas vezes, a sua individualização (Dinis, 2004).

Segundo Dinis (2004) e Dinis e Soares (2007a,b), é possível definir dois ciclos de transgressão / regressão para o Plio-Quaternário. O primeiro materializado pelas Areias de Mala e o Barro Negro de Aguada que será do Placenciano (Pliocénico médio). O segundo correspondente às Areias de Vale do Grou-Areias de Catraia (fase

transgressiva) e às Areias e Conglomerados de Carqueijo - Argilas de Boialvo - Argilas e Conglomerados de Anadia (fase regressiva), que será do Pliocénico terminal a Plistocénico inferior. Os autores defendem ainda que o primeiro ciclo se realiza em período de relativa estabilidade tectónica, enquanto o segundo pode ter sido controlado pela subsidência da depressão do Cértima, dados os sinais de deformação sin-sedimentar e as variações laterais de fácies e de geometria registadas nos corpos sedimentares associados e este ciclo.

Tabela 2. 1 – Principais características das unidades sedimentares do Plio-Quaternário do Vale do Cértima (extraído de Dinis, 2004 e Oliveira, 2010)

1. Areias de Mala - areias médias a finas, bem a moderadamente calibradas, ricas em seixo fino, quartzoso, muito bem rolado, maduras a sub-maduras, de tons claros, com finas intercalações argilosas. A passagem para a unidade lutítica é gradual
2. Barro Negro de Aguada - nível francamente argiloso, composto por argilas ricas em matéria orgânica, de cor negra a cinzento-escuro, plásticas, com possança máxima de 5-6 metros
3. Areias de Vale de Grou - areias médias a grosseiras, de tons claros, com laivos amarelados. Constituídas por clastos arredondados com patine de óxidos de Fe-Mn, arcósicas, com quantidades variáveis de matriz, passando para o topo a areias finas mais micáceas
4. Areia e Conglomerados de Carqueija – conjunto areno-conglomerático com patine amarelo a amarelo torrado e elementos de seixo arredondado. Apresentam matriz areno-argilosa e interdigitam-se localmente com lutitos lenticulares.
5. Argilas de Bioalvo: unidade silto-argilosa com forma lenticular, mostrando, por vezes, estruturas finamente laminadas, paralelas à estratificação. Apresenta cores branca-amarelada, avermelhada e acinzentada, frequentemente com manchas vermelhas ferrosas dispostas segundo a estratificação. Neste nível ocorrem, de onde em onde, lenticulas de areia micácea de matriz argilosa, intercalações de argila mais fina, eventualmente com matéria orgânica, e/ou cascalheiras, essencialmente quartzosas, correspondentes a figuras de canal
6. Argilas e Conglomerados de Anadia: unidade areno-conglomerática com elementos angulosos, na qual se intercalam argilas gresosas.
7. Cascalheiras de Sangalhos - unidade composta por calhaus heterométricos, muito angulosos, de quartzo, quartzito e xisto, com matriz areno-argilosa encerrando, por vezes, lenticulas argilosas de espessura métrica. Estes depósitos parecem corresponder a acarreios de materiais transportados em regime torrencial.

Como foi referido anteriormente, no início do presente trabalho admitiu-se a hipótese dos barreiros de Oliveira do Bairro poderem fazer parte da sequência Plio-Quaternária. No entanto, as observações de campo demonstraram que os afloramentos estudados são constituídos por bancadas areno-siltíticas, bem estratificadas, de tonalidade avermelhada e parecem, por isso, corresponder a depósitos de idade Triásica.

2.4. Enquadramento histórico

O concelho de Oliveira do Bairro é constituído apenas por seis freguesias. No entanto, a abundância de argila nestes terrenos, nomeadamente na freguesia de Oliveira

do Bairro e de Bustos, levou a um desenvolvimento considerável da indústria cerâmica na região. Actualmente, a extracção de argila faz-se apenas na freguesia de Bustos.

Não se sabe ao certo quando terá começado a exploração do barro em Oliveira do Bairro. Contudo, já no foral concedido por D. Manuel I à *Vila d'Oliveira do Bayrro*, a 6 de Abril de 1514, são encontradas referências ao barro como produto passível de ser comercializado e às obras de barro (louça de barro, vidrada ou não) como produtos industrializados através indústrias caseiras ou não (Capão, 2001), o que parece indicar que a indústria de extracção e de transformação do barro na referida vila já existiria nessa altura.

No entanto, em termos documentais só há menção à indústria cerâmica de Oliveira do Bairro, a partir do início do século XIX. O próprio nome da cidade de Oliveira do Bairro é, segundo alguns autores, alusiva à importância do barro pois a palavra Bairro virá do latim *barrium* (barro) e não de bairro (subúrbio) (e.g. Mota, 2002).

3. CARTOGRAFIA E TRABALHO DE CAMPO

CAPÍTULO 3: CARTOGRAFIA E TRABALHO DE CAMPO

Neste capítulo, descrevem-se as principais características litológicas dos barreiros de Oliveira do Bairro e apresenta-se o mapa elaborado em suporte *ArcGIS* (*ArcGIS 9.3 - ESRI™*), mostrando a sua implantação na carta topográfica de Portugal, na escala 1:25000, emitida pelo Instituto Geográfico do Exército (Folha 197), bem como a localização das amostras colhidas.

3.1 Introdução

O trabalho foi realizado entre Setembro de 2012 e Agosto de 2013, tendo sido bastante condicionado pelas condições climáticas. Antes de se iniciar o trabalho de campo procedeu-se a um reconhecimento prévio da zona, usando imagens de satélite obtidas através da plataforma *Google Earth*. A utilização destas imagens permitiu identificar possíveis áreas de interesse (Fig. 3.1), localizar os barreiros mais importantes e seleccionar as melhores vias de acesso, contribuindo assim para a planificação da campanha de campo.

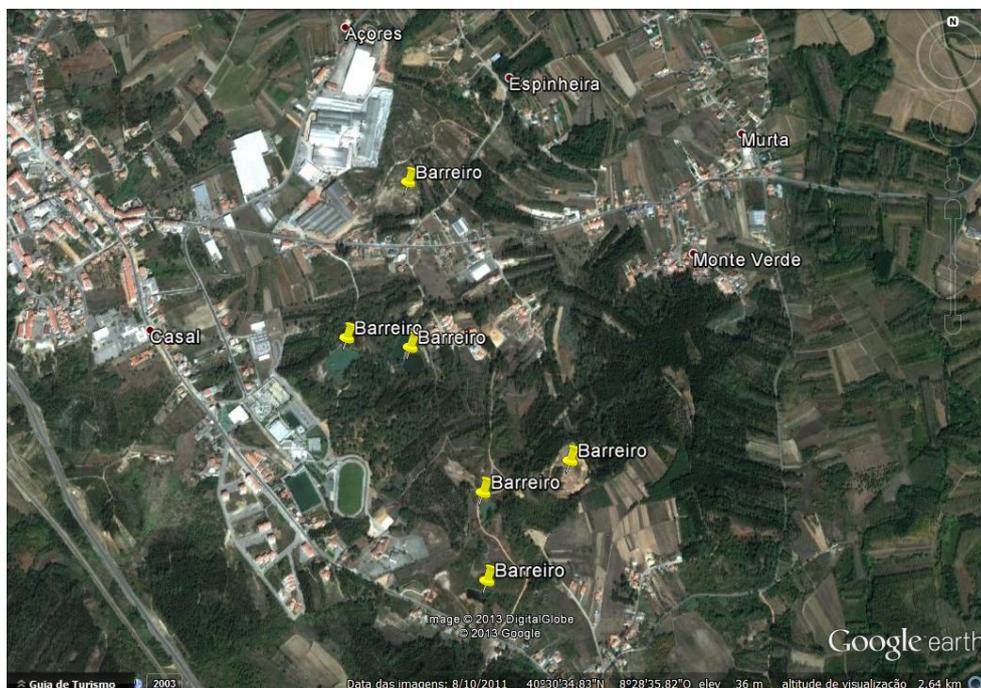


Figura 3.1: Imagem satélite da área de estudo, mostrando a localização de alguns barreiros (extraído do Google Earth)

3.2 Cartografia e amostragem

Durante o trabalho de campo foi utilizado um GPS (modelo SPOR TRAK da marca MAGELLAN) para georreferenciar os elementos no terreno, nomeadamente os limites dos barreiros e os pontos de amostragem. No levantamento efectuado, usou-se o Sistema de Coordenadas rectangulares U.T.M. – WGS84 (Universal Transverse Mercator – Datum WGS84).

Com base na informação recolhida no campo, implantaram-se os limites dos principais barreiros existentes na zona e os pontos de amostragem na folha 197 da Carta Militar de Portugal, na escala 1:25000, recorrendo a *software* de tratamento de informação geográfica. O mapa produzido é apresentado na Figura 3.2

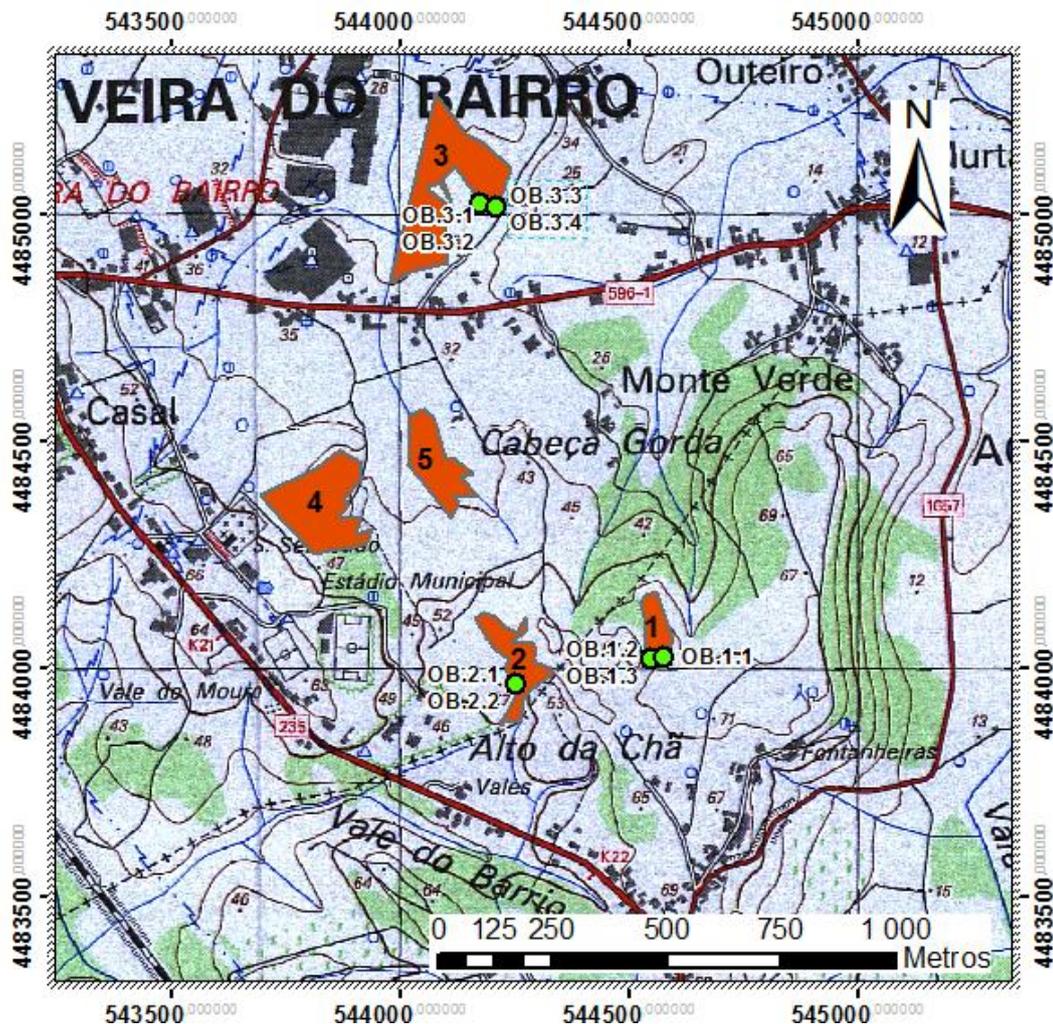


Figura 3.2: Extracto da Folha 197 da Carta Militar de Portugal na escala 1:25000, mostrando a localização dos barreiros (a laranja) e os pontos de amostragem (a verde).

Devido a dificuldades de acesso e à elevada densidade de urbanização da área (fábricas, casas, etc.) não foi possível cartografar todos os barreiros presentes na zona

de estudo, pelo que se representaram apenas aqueles que apresentam maiores dimensões e se encontram melhor preservados.

A amostragem foi efectuada nas frentes de corte mais acessíveis e em melhor estado de conservação e incidiu unicamente nos níveis silto-argilosos da sequência Triásica. Em cada local de amostragem recolheram-se entre duas a três amostras (cerca de 8 a 9 kg) de diferentes camadas silto-argilosas, tendo o cuidado de remover a capa mais exterior da camada antes de retirar a amostra para evitar possíveis contaminações com material de escorrência, com auxílio de uma pá. Os afloramentos cobertos por materiais de escorrência e/ou matéria vegetal foram excluídos. Depois de colhidas, as amostras foram introduzidas em sacos de plástico devidamente etiquetados.

3.3 Caracterização dos barreiros

Nas várias frentes de corte observadas, a sequência Triásica é predominantemente composta por bancadas decimétricas a métricas areno-siltíticas, de cor avermelhada, contendo por vezes seixos isolados, nas quais se intercalam níveis siltítico-arenosos de menor espessura e tonalidades vermelhas ou cinzentas. Sobre a sequência, assentam, em descontinuidade, depósitos de material mais grosseiro, areias e cascalheiras, mal consolidadas, de coloração amarela a castanha avermelhada.

Barreiro 1

No Barreiro 1, a sucessão Triásica está bem exposta. É constituída por uma alternância de camadas areno-siltíticas e siltítico-argilosas, bem estratificadas (Fig. 3.3), cobertas por depósitos heterométricos de textura conglomerática e areno-conglomerática. Estes depósitos parecem ocupar o topo de uma superfície de enchimento previamente erodida, pelo que se admite a possibilidade de corresponderem a materiais da cobertura Plio-Quaternária (Fig. 3.4).

Os níveis areno-siltíticos apresentam granulometria fina a muito fina, cor tipicamente avermelhada, conferida pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro e contêm proporções variáveis de mica branca e de feldspato. De onde em onde, encontram-se lentículas argilosas e seixos rolados a sub-rolados de quartzo / quartzito dispersos nesta unidade. Em contrapartida, as rochas siltítico-argilosas ocorrem em bancadas alternadamente cinzentas e vermelhas, com espessuras máximas de 1 m, sendo constituídas, no geral, por material de granulometria muito fina, em que se reconhece macroscopicamente, sobretudo nos níveis acinzentados, a presença de mica branca (Figs. 3.5 e 3.6). Pelas características evidenciadas por esta sucessão

sedimentar, admite-se que se tenha formado num ambiente fluvio-lagunar, dominado por fluxos pouco competentes.



Figura 3.3: Aspecto geral da sequência Triásica no Barreiro 1



Figura 3.4: Sucessão sedimentar do Triásico superior ravinada por depósito do Plio-Quaternário (?)

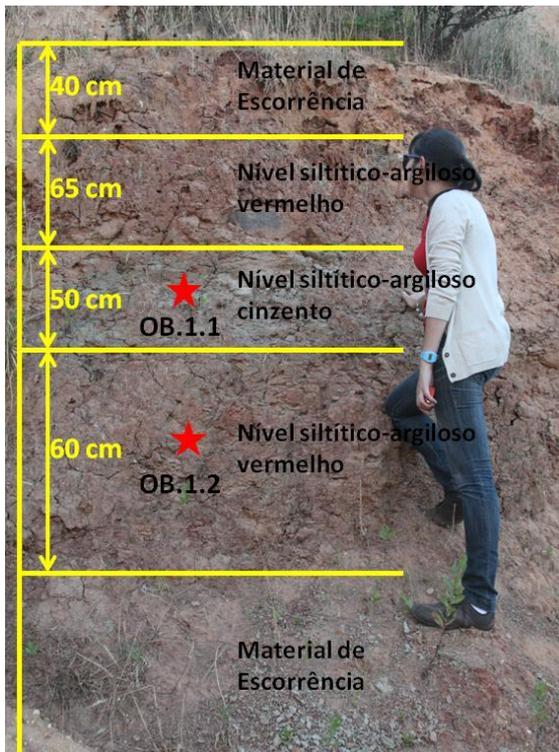


Figura 3.5: Alternância de bancadas siltítico-argilosas no Barreiro 1



Figura 3.6: Aspecto da amostra colhida em nível siltítico-argiloso cinzento do Barreiro 1 (OB 1.3)

Como foi referido anteriormente, sobre a sequência Triásica assenta, em descontinuidade, um depósito heterométrico conglomerático a areno-conglomerático, com aproximadamente 5 metros de espessura, ao qual se atribuiu uma idade Plio-Quaternária provável. A base deste corpo sedimentar é formada por um conglomerado

matriz-suportado, mal consolidado, com patine avermelhada a acastanhada e matriz areno-argilosa (Fig. 3.7). Os clastos são essencialmente de quartzo e quartzito com grau de arredondamento variável (arredondados, subarredondados e angulosos) e dimensões do eixo maior variando entre 1 cm e 15 cm (Fig. 3.7). A este conglomerado grosseiro, sobrepõem-se vários níveis conglomeráticos e arenosos (Fig. 3.8).



Figura 3.7: Aspecto de pormenor do conglomerado de base da cobertura Plio-Quaternária (?)



Figura 3.8: Nível conglomerático matriz-suportado da cobertura Plio-Quaternária (?)

Barreiro 2

No Barreiro 2, a cobertura Plio-Quaternária está ausente, aflorando apenas as camadas do Triásico superior (Fig. 3.9). Apesar da sua proximidade com o Barreiro 1, os níveis lutíticos presentes neste barreiro apresentam espessuras ligeiramente superiores e as palhetas de mica branca não são reconhecíveis com tanta facilidade (Fig. 3.10). Neste ponto foram colhidas 2 amostras, correspondendo a bancadas silto-argilosas de cor vermelha e cinzenta, respectivamente (OB.2.1 e OB.2.2).

Barreiro 3

O Barreiro 3 tem características muito semelhantes ao Barreiro 1. Tal como no Barreiro 1, o conjunto sedimentar Triásico é composto por uma alternância de bancadas areno-siltíticas e siltítico-argilosas, bem estratificadas, no topo do qual se identifica um depósito de cobertura conglomerático a areno-conglomerático de idade Plio-Quaternária provável (Fig. 3.11).



Figura 3.9: Aspecto geral da sequência Triásica no Barreiro 2

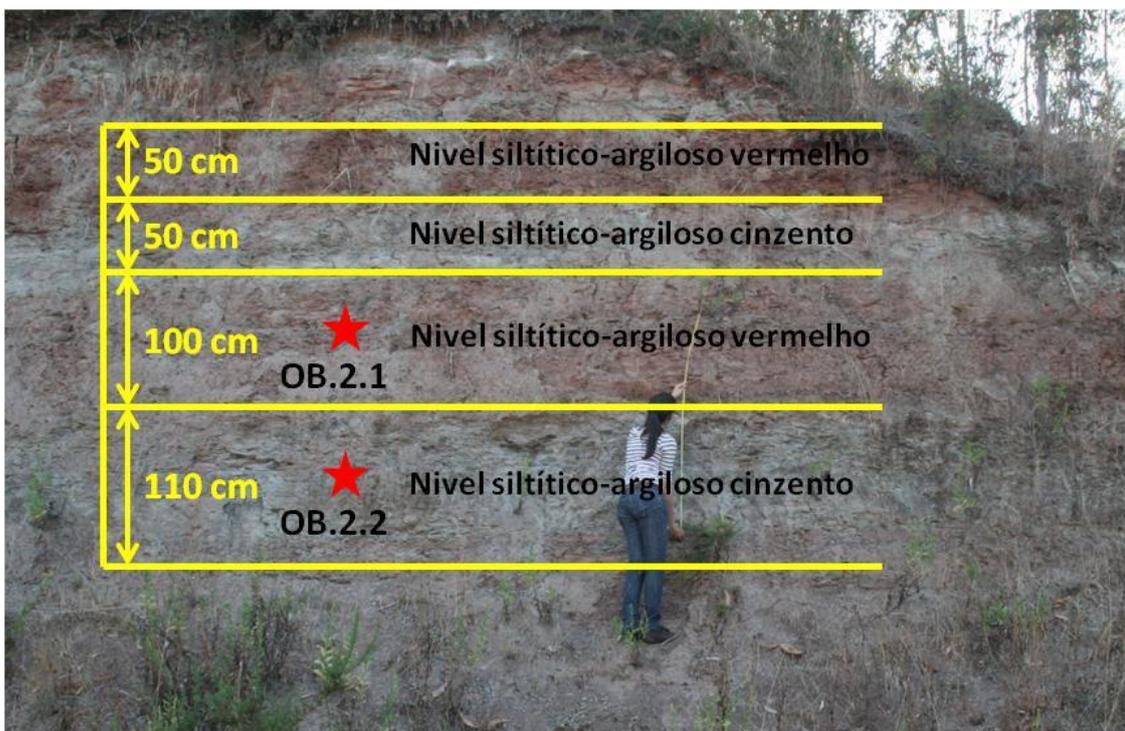


Figura 3.10: Alternância de bancadas siltítico-argilosas vermelhas e cinzentas no Barreiro 2

Como acontece nos outros dois barreiros estudados, os depósitos de granulometria mais fina da sequência Triásica ocorrem em níveis com colorações distintas (vermelho e cinzento). A colheita de amostras foi feita em duas frentes do

barreiro. Na primeira, com direcção NW-SE, retiraram-se as amostras OB.3.1 (nível de cor vermelha) e OB.3.2 (nível de tonalidade cinzenta) (Fig. 3.12). Na segunda frente, aproximadamente perpendicular à primeira (NE-SW), amostraram-se duas bancadas silto-argilosas, ambas de coloração vermelha (Amostras OB.3.3 e OB.3.4).



Figura 3.11: Superfície erosiva no contacto entre a sequência Triásica (conjunto inferior) e os depósitos grosseiros do Plio-Quaternário (?) (unidade superior)



Figura 3.12: Colheita de amostras no Barreiro 3 (Amostras OB3.1 e OB.3.2)

O topo do perfil é marcado por uma superfície erosiva sobre a qual se acumularam depósitos conglomeráticos e areno-conglomeráticos (Plio-Quaternário?), com uma espessura de cerca de 1,5 a 2 metros. Os conglomerados são constituídos por elementos rolados a angulosos de diferentes calibres encerrados numa matriz areno-argilosa abundante. Predominam os clastos de quartzo / quartzito, cujos eixos maiores podem atingir 10 – 15 cm de comprimento.

4. METODOLOGIAS

CAPÍTULO 4: METODOLOGIAS

Uma componente importante deste estudo consistiu em caracterizar as amostras colhidas do ponto de vista granulométrico, mineralógico e tecnológico. As metodologias e procedimentos utilizados no tratamento das amostras são apresentados em seguida, tendo seguido os procedimentos internos dos laboratórios onde foram efectuados.

4.1 Preparação das Amostras

A preparação das amostras envolve uma cadeia de procedimentos que tem como objectivo principal converter a amostra em espécimes adequado para os diferentes ensaios/análises. Para além da sua preparação para os ensaios/análises a realizar no imediato, deve ter-se o cuidado de preservar uma parte das amostras para uso futuro. Com efeito, as amostras recolhidas são únicas e podem ser necessárias para finalidades originalmente impensadas. Ao material guardado para possível utilização futura chama-se testemunho.

Durante as várias fases de preparação das amostras é fundamental garantir a limpeza prévia de todo o equipamento e material utilizado por forma a evitar riscos de contaminação (Enzweiler e Duarte, 2007).

4.1.1 Quarteamento e secagem

A primeira etapa deste processo consistiu em reduzir a quantidade das amostras colhidas no campo, preservando a sua representatividade. Para o efeito, quartearam-se as amostras sobre uma folha de papel de cenário e reservaram-se cerca de 2-2,5 kg de cada uma para continuar o trabalho. O restante material foi guardado em sacos de plástico limpos e selados, identificados com as referências das amostras.

Em seguida, secaram-se as amostras na estufa a temperaturas entre 40-60 °C para eliminar o excesso de humidade. A escolha de temperaturas tão baixas assegura que a estrutura dos minerais argilosos presentes nas amostras não seja danificada por acção do calor, o que poderia comprometer o resultado das análises.

Após a secagem, desagregaram-se os torrões das amostras com o auxílio de uma massa ou de um martelo, tendo o cuidado de desagregar os torrões sem fragmentar os grãos de maiores dimensões.

Procedeu-se então a uma nova fase de quarteamento. Nesta fase, retirou-se uma porção com cerca de 150 g para ensaios granulométricos e análise por difracção de raios X da fracção inferior a 2 micra (subamostra A), obtida por desfloculação e aplicação da Lei de Stokes, e o restante material foi pulverizado no moinho de tungsténio (subamostra B).

4.1.2 Moagem

Da subamostra B obtida na fase anterior, retiraram-se sucessivamente porções de cerca de 120 g, que foram inseridas nos espaços entre os anéis do moinho de tungsténio. Depois de colocada a tampa, introduziu-se o moinho num agitador N.V.TEMA, durante alguns minutos, até se obter uma granulometria inferior a 60 *mesh*. Cerca de 200 g da fracção com granulometria inferior a 60 *mesh* (<75 micra) foi novamente moída a uma granulometria inferior a 200 *mesh* e reservada para os ensaios de análise térmica, determinação de pH, difracção de Raios X em amostra integral e fluorescência de Raios X. A porção restante foi guardada para os ensaios dos limites Atterberg e de resistência mecânica.

4.2 Ensaios Granulométricos

Os ensaios de granulometria permitem determinar a distribuição das partículas constituintes de materiais sedimentares de acordo com as suas dimensões e separá-las em classes granulométricas. Os parâmetros granulométricos controlam muitas das propriedades dos sedimentos e podem, por isso, fornecer informação relevante sobre os processos de sedimentação e do transporte dos sedimentos, bem como sobre a sua potencial aplicação como materiais cerâmicos (Gomes, 2002).

Neste tipo de ensaio, partiu-se de uma toma de amostra não moída (amostra total) com cerca de 150 g e procedeu-se à sua peneiração, por via húmida, com um peneiro ASTM (American Standards for testing materials) de 354 micra. A fracção superior a 354 micra foi seca numa estufa a 40 °C e, após arrefecimento, pesada. Como a quantidade da fracção superior 350 micra não ultrapassou 10% em nenhuma das amostras estudadas, não se efectuou a análise granulométrica por peneiração a seco desta fracção.

A fracção inferior a 350 micra também foi seca na estufa a 40°C. Em seguida, pesaram-se cerca de 5 g de cada amostra para dentro de um gobelé e adicionaram-se 5 ml de desfloculante com o auxílio de uma pipeta graduada. Juntou-se água até perfazer um volume de 250 ml e misturou-se bem com uma vareta de vidro. A suspensão foi então

introduzida num frasco de vidro que se colocou num agitador rotativo durante 16 horas. Decorrido esse tempo, transferiu-se a totalidade da suspensão para um gobelé de 500 ml e agitou-se vigorosamente. Uma parte da suspensão foi transferida para um gobelé de 300 ml ao qual se adicionou água. Agitou-se de novo para homogeneizar a suspensão. A amostra foi então colocada na cuba de um granulómetro de raios laser de marca Coulter LS 130 instalado num dos laboratórios do LNEG – S. Mamede de Infesta.

Este equipamento permite obter análises granulométricas em amostras secas ou em suspensão, dispondo para o efeito de dois módulos: pó seco e líquido. Com o primeiro módulo, é possível medir partículas com calibres variando entre 0,4 e 900 micra, enquanto o segundo mede partículas com dimensões compreendidas entre 0,1 e 900 micra, sendo utilizado preferencialmente na análise de materiais que revelam tendência a agregar (Oliveira, 2010). No caso presente, as análises granulométricas foram realizadas com o módulo líquido. Os resultados foram expressos de acordo com os intervalos granulométricos definidos pela norma DIN 4022-1, usando o diâmetro esférico equivalente (dee), ou seja, o diâmetro da esfera que circunscreve a partícula, como unidade de medida (Tabela 4.1)

Tabela 4.1– Classificação dimensional de partículas

Classificação das partículas	Diâmetro esférico equivalente
Argilas	< 2 micra
Silte	2 - 63 micra
Areia	> 63 micra

4.3 Análise Mineralógica

O estudo por difracção de raios X permitiu identificar e quantificar as diferentes fases cristalinas presentes nas amostras estudadas. A identificação e a determinação das proporções relativas dos constituintes minerais de uma matéria-prima é extremamente importante pois permite prever e explicar o seu comportamento tecnológico.

4.3.1 A técnica de difracção de raios X

A difracção de raios X é uma técnica não destrutiva que se baseia no modo como a estrutura cristalina de um mineral interage com os raios X.

Quando um feixe monocromático de raios X incide numa substância com uma estrutura aleatória não cristalina, os raios dispersam-se em todas as direcções. Em contrapartida, se a substância possuir uma estrutura atómica ordenada com planos cristalinos bem definidos, ocorrerá interferência construtiva dos raios X (difracção). O

efeito de difracção causado pelas células unitárias de cristais expostos a um feixe monocromático de raios X, com um ângulo de incidência variável, é traduzido pela chamada Lei de Bragg (Fig. 4.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

em que:

n – é um nº inteiro, representando os harmónicos de λ

λ - é o comprimento de onda da radiação incidente

d – é a distância reticular entre os planos sucessivos do cristal

θ - é o ângulo de Bragg ou ângulo de incidência dos raios X com o plano reticular.

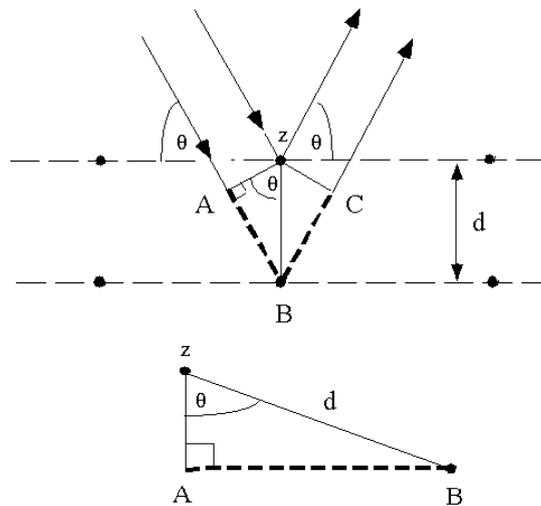


Figura 4.1: Derivação da lei de Bragg. θ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, d é a distância entre planos e ABC o percurso extra que a radiação difractada pelo átomo B tem de percorrer.

Como as distâncias entre planos cristalinos sucessivos e a densidade de átomos ao longo desses planos são características únicas e específicas de cada espécie mineral, o padrão difractométrico equivale a uma impressão digital da amostra. Através das posições angulares dos picos (2θ) e das suas respectivas intensidades torna-se possível proceder à identificação das diferentes fases mineralógicas.

Neste estudo, foram realizados dois tipos de análise mineralógica por difracção de raios X. A primeira incidiu na amostra integral e teve como finalidade a determinação e quantificação das principais fases mineralógicas presentes. A segunda foi efectuada em amostras glicoladas e orientadas da fracção argila ($< 2 \mu\text{m}$) de modo a determinar e quantificar as principais fases mineralógicas presentes nesta fracção.

Tanto num caso como noutro, as análises foram obtidas na secção de Caracterização de Matérias-Primas Cerâmicas da Unidade de Ciência e Tecnologia

Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta, num espectrómetro Philips PW 1830. Este aparelho é composto por um gerador PW 1830, um goniómetro PW 1820 e um contador de impulsos PW 1710 (Diffractometer Control). Nas análises, usou-se uma ampola de Cobalto de 2700 W, uma intensidade de corrente de 30 mA e uma diferença de potencial de 40 kV. O registo e leitura dos dados foram feitos através do programa PW 1877 (*Automatic Powder Diffraction Versium 3.6*).

4.3.2 Análises mineralógicas de amostra integral

Para as análises mineralógicas de amostra integral, utilizaram-se cerca de 0,5 g das fracções obtidas depois do quarteamento, secagem e moagem a uma granulometria inferior a 60 *mesh* (secções 4.1.1 e 4.1.2). As aliquotas foram introduzidas num porta amostras *standard* de alumínio e analisadas usando uma janela de varrimento no intervalo 2° a 80° (2 θ).

Após uma identificação qualitativa das fases cristalinas correspondentes aos diferentes picos observados, procedeu-se à análise dos diagramas de difracção de raios X com o programa informático de orientação gráfica “MacDiff” (R. Petschick, Universidade de Frankfurt, Alemanha, *software* de aquisição livre), que permite comparar os picos teóricos de cada mineral com os do difractograma e calcular automaticamente as áreas das reflexões mais características e as abundâncias relativas das diferentes fases minerais (expressas em percentagem), gerando um relatório final com a informação obtida.

Neste programa, a determinação da abundância relativa dos minerais presentes é estimada pelo método dos poderes reflectores (Schultz, 1964; Thorez, 1976; Brindley & Brown, 1980), ligeiramente modificado segundo procedimento interno do Laboratório. Os registos são inicialmente corrigidos em relação a um fundo de altura média predeterminada, após o que se determinam as áreas das reflexões mais características. Usando factores de correcção dependentes da capacidade de cada mineral para difractar a radiação incidente, denominados poderes reflectores, corrigem-se as áreas dos picos de intensidade máxima de cada mineral e calculam-se as abundâncias relativas das diferentes fases minerais (expressas em percentagem). Dado o erro associado ao método, os valores obtidos são meramente indicativos e não devem ser considerados como teores absolutos (Oliveira, 2010).

4.3.3 Análises mineralógicas da fracção inferior a 2 micra

A fracção inferior a 2 micra (fracção argilosa) foi retirada da amostra global não moída (secção 4.1.1). A sua preparação seguiu o procedimento interno estabelecido no laboratório, que envolve os seguintes passos:

1. Pesagem de cerca de 50 g de amostra
2. Introdução da amostra num frasco de 1000 ml, ao qual se adicionam 600 ml de água destilada e 10 ml de desfloculante. Com o auxílio de uma vareta de vidro mistura-se bem a suspensão.
3. Agitação mecânica da suspensão, a cerca de 20 rotações por minuto (rpm), durante aproximadamente 16 horas.
4. Introdução de uma pipeta graduada de 20 ml a uma profundidade de 5 cm no interior do frasco. Após sedimentação durante 3h 50 min (Lei de Stokes), extracção da fracção argilosa por sifonação para um tubo de ensaio.
5. Centrifugação da suspensão obtida (aproximadamente 20 ml) a 3200 rpm, durante o tempo suficiente para permitir a separação do resíduo sólido da parte líquida (≈ 1 h). A velocidade de centrifugação deve ser aumentada gradualmente.
6. Remoção do líquido sobrenadante do tubo de ensaio. Após remoção do líquido, inverte-se o tubo de ensaio sobre um papel absorvente e limpam-se as paredes do tubo com papel absorvente.
7. Mistura do resíduo sólido com uma vareta e extracção de uma pequena porção que é espalhada uniformemente sobre uma lâmina de vidro utilizando a técnica de esfregaço até cobrir cerca de 2/3 da lâmina. Para cada amostra, confeccionaram-se duas lâminas orientadas. Depois de secas à temperatura ambiente, as lâminas estão em condições de ser introduzidas no espectrómetro e analisadas.

As lâminas orientadas das amostras da fracção inferior a 2 micra foram então submetidas a uma análise por difracção com uma janela de varrimento no intervalo entre 2 e 80 graus (2θ). Depois de identificar as fases cristalinas presentes seguindo a mesma metodologia que foi aplicada às amostras integrais (ver secção anterior), verifica-se se é necessário ou não realizar ensaios complementares.

Se o diagrama obtido não apresentar máximos de difracção entre 2° e 10° (2θ) a análise é dada por terminada pois significa que a amostra não contém esmectites. Caso contrário, procede-se à glicolação da amostra na própria lâmina, a fim de provocar a expansão estrutural das esmectites, nomeadamente da espécie montmorilonite. O tratamento com glicerol provoca a expansão estrutural da esmectite devido à sua

interacção com as moléculas orgânicas, permitindo separá-la de outros filossilicatos (clorite e vermiculite) cujo pico (001) também se posiciona aos 14 Å.

Faz-se então uma nova análise para verificar se os máximos de difracção entre 2° e 10° (2 θ) persistem ou não. Caso persistam procede-se ao aquecimento da segunda lâmina da amostra, primeiro a 110 °C e, posteriormente, a 550 °C. Este tipo de tratamento permite distinguir de modo rápido e expedito entre vermiculóides, montemorilonite, clorites e interestratificados regulares ou irregulares.

4.4 Análises Térmicas

Segundo Lisboa (2009), as análises térmicas são utilizadas como métodos complementares de análise da composição mineral. Constituem instrumentos essenciais tanto em investigação pura e aplicada ligada ao sector cerâmico, como em análises de rotina de matérias-primas para estudo das suas propriedades tecnológicas e das suas possibilidades de utilização.

A evolução das transformações que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra de matéria-prima a determinadas temperaturas permite obter informação sobre a sua constituição mineralógica. É de sublinhar, contudo, que para além das reacções intrinsecamente associadas à mineralogia das amostras, o seu comportamento também é condicionado pela atmosfera envolvente, dado que muitas das transformações ocorridas envolvem a combinação entre a amostra e os gases presentes na atmosfera do forno.

Apesar de terem uma utilidade mais limitada do que a difracção de raios X para efeitos de caracterização mineralógica, os métodos de análise térmica podem ser vantajosos em certas situações, particularmente quando se pretende identificar materiais desordenados ou amorfos e algumas espécies cristalinas.

4.4.1 Análise térmica diferencial e gravimétrica

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica que permite registar a diferença de temperaturas entre uma amostra e um material termicamente inerte, à medida que estes são aquecidos ou arrefecidos a uma velocidade uniforme em ambiente controlado. As variações de temperatura na amostra podem dever-se a transformações endo ou exotérmicas. As primeiras estão relacionadas com a remoção de água e perda de estrutura cristalina dos minerais constituintes, enquanto as segundas se devem, essencialmente, à formação de novas fases minerais a elevadas temperaturas.

O comportamento das amostras durante as diferentes etapas da análise é registado através de curvas de análise térmica diferencial (ATD). A identificação de

minerais argilosos baseia-se sobretudo na forma dos picos (endotérmicos ou exotérmicos) observados nas curvas ATD e nas temperaturas a que ocorrem, embora também se deva ter em atenção a sua amplitude ou intensidade (Ferraz, 2004).

Por outro lado, a análise térmica gravimétrica (ATG) ou ponderal consiste na medição da variação de massa da amostra com a temperatura, recorrendo a uma termobalança, que se encontra dentro de uma câmara fechada onde a atmosfera pode ser controlada (Gomes, 1988). A forma da curva termogravimétrica (ATG) é determinada pelas reacções de perda ou ganho de massa resultantes da decomposição ou oxidação dos componentes da amostra, podendo ser influenciada pela velocidade de aquecimento, forma da amostra e atmosfera envolvente.

Nas curvas de ATG, as linhas horizontais (patamares) correspondem a temperaturas em que não houve perdas ou ganhos de massa e as linhas oblíquas ou quase verticais expressam as variações de massa. O método permite determinar com precisão, a amplitude e os intervalos de temperatura em que têm lugar a libertação de constituintes voláteis e, mais raramente, a sua adsorção. Esta análise complementa a informação obtida por ATD e pode evidenciar aspectos não perceptíveis na última, como é o caso da distinção entre água absorvida e água estrutural na montmorilonite (Mackenzie, 1957).

No presente estudo, as análises térmicas foram realizadas num aparelho de marca Shimadzu. Os ensaios ATD/ATG foram efectuados a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min no intervalo de temperaturas entre 25°C e 1000°C, sob atmosfera de ar e utilizando como amostra de referência um cadinho de alumina.

4.5 Análise química

A composição química das rochas é um reflexo da sua composição mineralógica. A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas matérias-primas representam, por isso, uma etapa deveras importante no procedimento experimental, pois permitem explicar / prever o seu comportamento em relação a vários parâmetros (tratamento térmico, cor, refractariedade, porosidade, grau de vitrificação e aptidão à termo-expansão, entre outros).

Os dados de geoquímica podem ainda ser usados para efeitos de classificação, construção de diagramas de variação e cálculo de razões elementares, através dos quais é possível obter indicações essenciais sobre os processos geológicos que condicionaram a sua formação e evolução. Em geral, a composição em elementos maiores de uma

rocha é expressa em percentagem ponderal dos óxidos que a constituem, enquanto o seu conteúdo em elementos vestigiais é apresentado em partes por milhão (ppm).

4.5.1 A técnica de fluorescência de raios X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica rápida, eficaz e não-destrutiva que permite determinar a concentração dos elementos químicos com número atómico superior a 9 em materiais geológicos (Gomes, 1988).

Cada elemento químico da Tabela Periódica é caracterizado por um número fixo de protões, designado por número atómico Z , que conjuntamente com os neutrões formam o núcleo do átomo. Os electrões ocupam camadas concêntricas em volta do núcleo e movem-se rapidamente dentro de níveis específicos de energia (Fig. 4.2). Estas camadas são designadas pelas letras K, L, M, N, etc., correspondendo a camada K ao 1º nível de energia, a camada L, ao 2º nível de energia, a camada M, ao 3º nível de energia e assim sucessivamente. A camada K é a mais interna e a menos energética. No estado neutro, o número de electrões do átomo é igual ao seu número de protões.

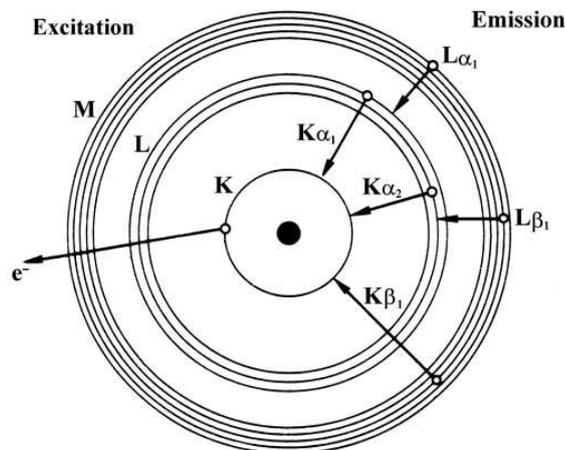


Figura 4.2: Representação esquemática da excitação e emissão de energia num átomo.

Devido às diferenças no número de protões (carga positiva) e de electrões (carga negativa), os níveis de energia associados aos átomos de cada elemento químico são característicos desse elemento químico.

Sempre que um electrão de uma camada interna é expulso do átomo por irradiação com um feixe primário de raios X, esse “vazio” é imediatamente ocupado por um electrão duma camada mais externa, libertando-se uma quantidade de energia correspondente à diferença de energia entre os níveis energéticos envolvidos (Fig. 4.3).

A energia libertada pode ser emitida sob a forma de radiação X secundária, também chamada radiação de fluorescência, ou ser transferida para outra orbital atómica (efeito de Auger). A radiação X secundária emitida pelo átomo neste processo é típica de cada elemento químico e a sua intensidade depende, entre outros parâmetros, da concentração do elemento químico no material analisado, constituindo a base da técnica de análise por Fluorescência de Raios X.

Na técnica de fluorescência de raios X, a amostra é irradiada com um feixe de raios X primário emitido por uma ampola (geralmente de Rh), provocando assim a ejeção dos electrões das camadas mais internas dos átomos. Uma vez que cada elemento químico apresenta um conjunto único de níveis de energia, a radiação X secundária resultante da transferência de electrões das camadas externas para as internas permite identificar os elementos químicos presentes na amostra. Como a intensidade do raio difractado característico de cada elemento químico (pico) é directamente proporcional à sua concentração na amostra, torna-se possível quantificar a sua abundância.

É de notar, no entanto, que a aplicação desta técnica exige que se tenham em atenção dois factores importantes: a heterogeneidade da amostra e o efeito de matriz. Os erros cometidos na quantificação das concentrações elementares devido à heterogeneidade da amostra podem ser atenuados com a sua moagem a uma granulometria muito fina. O efeito de matriz consiste na interferência dos picos de fluorescência de alguns elementos por acção de outros elementos presentes na amostra. A eliminação deste efeito é feita através do uso de padrões internos, naturais e sintéticos, de composições conhecidas, com base nos quais se constroem curvas de calibração para cada elemento químico.

As análises por fluorescência de raios X foram efectuadas no Laboratório de Raios X da Universidade de Aveiro – Departamento de Geociências, com um espectrómetro *Panalytical*, modelo *Axios*, equipado com uma ampola de radiação primária de Rh.

4.5.2 Preparação de Pastilhas Prensadas para FRX

Na confecção de pastilhas prensadas para análise de fluorescência de raios X (FRX) usou-se uma toma da fracção com granulometria inferior a 60 *mesh* e procedeu-se do seguinte modo:

1. Pesaram-se cerca de 10 g de pó da amostra, previamente seca a 110°C, para um recipiente de plástico;

2. Adicionaram-se algumas gotas de álcool aglutinante (álcool polivinílico a 2% - moviol);
3. Homogeneizou-se a amostra com uma vareta de vidro;
4. Introduziu-se a amostra num molde estandardizado e colocou-se o molde numa prensa semi-automática;
5. Aplicou-se uma carga de 15 t durante 60 segundos;
6. Depois de ter diminuído gradualmente a pressão, retirou-se a pastilha do molde e deixou-se secar;

Por fim, identificou-se a pastilha com a referência da amostra, tendo o cuidado de pôr a etiqueta na face oposta à que irá analisada. Antes de preparar uma nova pastilha, a prensa foi cuidadosamente limpa para evitar contaminações.

4.6 Ensaios cerâmicos de caracterização tecnológica

Os ensaios cerâmicos de caracterização tecnológica têm como principal objectivo analisar o comportamento das amostras durante as várias fases do processo produtivo e avaliar a sua qualidade para utilização como matéria-prima.

A preparação das amostras para estes ensaios, iniciou-se com a pesagem de cerca de 2 kg da fracção com granulometria inferior a 200 *mesh*. Em seguida, adicionou-se água ao pó e misturou-se manualmente até obter uma pasta homogénea. A partir desta pasta, confeccionaram-se entre 8 e 9 provetes paralelepípedicos por amostra, com cerca de 15 cm de comprimento cada, usando o método de moldagem. Os provetes foram dispostos num tabuleiro de madeira, marcados com uma bitola de 10 cm e numerados. Em seguida, organizaram-se os provetes em 3 lotes consoante o tipo de ensaio a que se destinavam (850 °C, 950 °C e 1050 °C).

4.6.1 Limites de Atterberg

A plasticidade de um material traduz a capacidade desse material para ser deformado sem ruptura por acção de uma força e de reter a deformação depois cessar a aplicação da força (Gomes, 2002). Esta propriedade está directamente relacionada com a maior ou menor facilidade com que o material se molda quando se lhe junta uma adequada quantidade de água.

Para além do teor de água, condição indispensável para um material argiloso exibir plasticidade, existem muitos outros factores que afectam a sua plasticidade, sendo os mais relevantes, a mineralogia, a granulometria, o hábito ou forma dos cristais e a sua

carga eléctrica, a natureza dos catiões de troca e o estado de desfloculação da argila (Gomes, 1988).

As características de plasticidade dos materiais argilosos são tradicionalmente determinadas pelo método de Atterberg (1911). Os limites de variação de humidade, entre os quais a pasta resultante conserva as suas propriedades plásticas, correspondem aos chamados Limites de Consistência de Atterberg: limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP) (Atterberg, 1911; Casagrande, 1932; Bain, 1971; Gomes, 1988).

O limite de plasticidade (LP) é o teor de água expresso em percentagem de argila seca a 110° C, acima do qual a massa deixa de ser moldável e passa ao estado semi-sólido. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em percentagem de argila seca a 110° C, acima do qual a massa flui como um líquido, quando agitada ligeiramente. O índice de plasticidade obtém-se pela diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade ($IP=LL-LP$).

Baseando-se nos limites de consistência de Atterberg (IP e LL), Casagrande (1932) elaborou um diagrama para classificação das argilas em função das suas propriedades plásticas (Fig. 4.3).

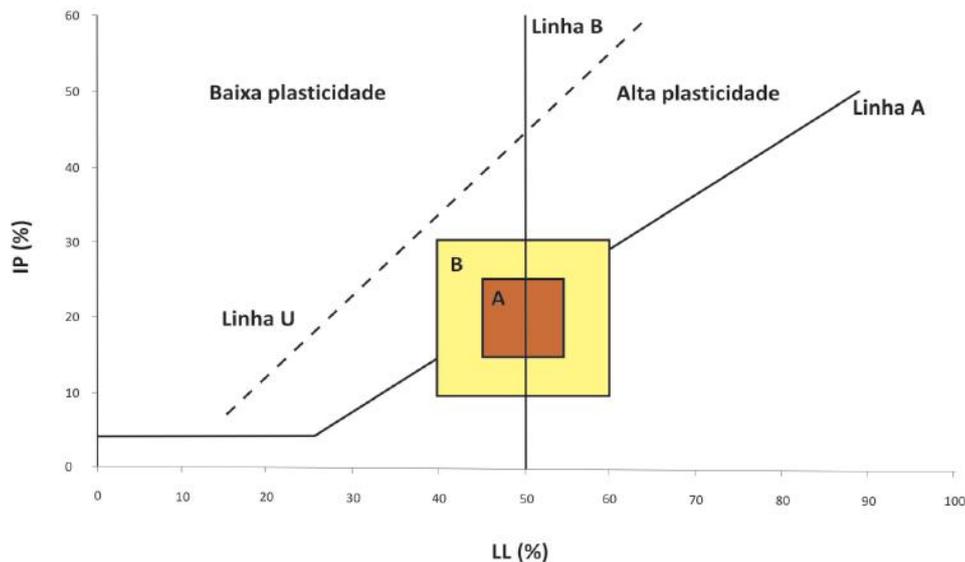


Figura 4.3: Diagrama de Casagrande, indicando os campos das argilas com propriedades plásticas distintas (extraído de Gomes, 2002)

Neste diagrama, a linha U corresponde ao limite teórico acima do qual os materiais argilosos apresentam baixa plasticidade ($LP < 0$), enquanto a linha A separa as argilas com colóides orgânicos (abaixo da linha) e sem colóides orgânicos (acima da linha). Por fim, a linha vertical B ($LL = 50\%$) permite subdividir os materiais argilosos em

quatro categorias: sem plasticidade ($0 < LL < 20$), com baixa plasticidade ($20 < LL < 35$), com plasticidade média ($35 < LL < 50$) e com alta plasticidade ($LL > 50$ %). Gippini (1969) sobrepôs no diagrama de Casagrande, os campos A e B representando os intervalos de valores matérias-primas cerâmicas argilosas com características óptimas para a extrusão (campo A) e características adequadas à extrusão (campo B) (Fig. 4.3).

No presente trabalho, determinaram-se os limites de consistência de Atterberg para todas as amostras colhidas no campo, seguindo o procedimento usado na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta.

Para estimar o limite de liquidez (LL) usou-se um dispositivo designado por Concha de Casagrande (Figs. 4.4 e 4.5). O aparelho consiste numa concha semiesférica que é deixada cair repetidamente de uma altura de 10 mm sobre uma base de borracha, mole ou rija, através do uso de um mecanismo de manivela e engrenagens (Fig. 4.5). Contém um contador de pancadas e um riscador ou cinzel com o qual se procede à abertura do sulco que irá separar a amostra em duas porções. A relação entre o número de pancadas e o teor em água é expresso por uma recta. O limite de liquidez (LL) representa o teor de água correspondente a 25 pancadas, sendo obtido por intersecção na recta.

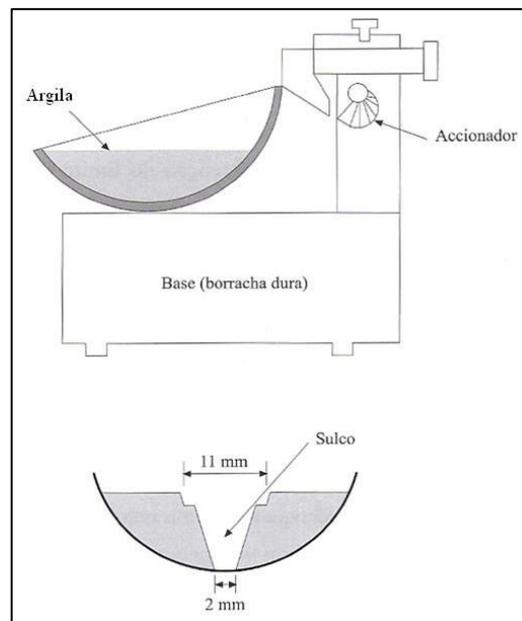


Figura 4.4: Concha de Casagrande (adaptado de Fernandes, 2006).



Figura 4. 5: Determinação do limite de liquidez.

O limite de plasticidade (LP) é medido através da quantidade de água necessária para transformar amostra num filamento cilíndrico com 3 mm de diâmetro, por rolagem com a mão numa placa de vidro, sem se fragmentar (Lisboa, 2009; Oliveira, 2010). Para o determinar usaram-se 3 provetes de cada amostra e calculou-se a média aritmética dos teores de água adicionados à pasta argilosa durante o processo de moldagem de corpos cilíndricos sob os dedos.

4.6.2 Determinação do pH

O pH das argilas depende da natureza dos minerais argilosos presentes e das impurezas associadas (carbonatos e matéria orgânica), constituindo um parâmetro de controlo expedito da aptidão das matérias-primas para determinados fins, devido à sua influência na floculação e dispersão das suspensões (Lisboa, 2009; Oliveira, 2010). A grande maioria das argilas cerâmicas possui um pH compreendido entre 4 e 6, excepto quando estão saturadas em carbonato ou bicarbonato (Oliveira, 2010).

O pH foi determinado pelo método dos eléctrodos selectivos com um medidor Sentron 2001 pH System, em conformidade com o procedimento interno da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral – Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta.

Nos ensaios realizados, usaram-se 20 g de amostra moída a granulometria inferior a 60 *mesh* à qual se adicionaram 50 ml de água desmineralizada ($\text{pH} \pm 7$), previamente fervida. O medidor foi calibrado à temperatura de 20°C, com soluções-padrão para dois pontos de pH considerados adequados, depois de se ter determinado a gama de valores de pH em que se situava a amostra com a sonda do aparelho. Efectuaram-se duas leituras por amostra: a primeira ao fim de 1 minuto e a segunda após 15 minutos (com o pH já estabilizado).

4.6.3 Cozedura

A cozedura cerâmica (sinterização) tem como objectivo analisar o conjunto de transformações físicas e químicas desencadeadas nas amostras por acção térmica, em condições de temperatura bem determinadas, e avaliar os seus efeitos na cor, textura, resistência mecânica, dimensões e grau de vitrificação dos provetes (Oliveira, 2010).

Para obter as cozeduras utilizou-se um forno da marca Fornocerâmica, em atmosfera oxidante. Os provetes foram primeiramente secos ao ar durante 24 horas e, posteriormente, colocados numa estufa a temperaturas de 40 - 50°C e deixados a arrefecer à temperatura ambiente durante 48 horas. Por fim, procedeu-se à cozedura dos provetes a temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C (Fig.4.6).



Figura 4.6: Provetes cozidos (com 12 a 15 cm de comprimento) a 850 °C, 950 °C e 1050 °C

4.6.4 Retracção linear: verde-seco, seco-cozido e total

A principal finalidade deste ensaio é a determinação da redução dimensional do provete - retracção linear, expressa em percentagem do seu comprimento inicial, provocada pela operação de secagem da amostra (retracção verde-seco) e após cozedura (retracção seco-cozido). A retracção total é obtida pelo somatório dos dois valores anteriores (Oliveira, 2010). O conhecimento destes parâmetros é fundamental para avaliar o comportamento dos corpos cerâmicos e garantir a qualidade do produto final.

Entre os vários factores que influenciam esta propriedade (velocidade e temperatura de secagem e de cozedura, humidade atmosférica, granulometria e mineralogia da amostra, arranjo estrutural, presença de catiões de troca, plasticidade e

compactação utilizada na extrusão), a composição mineralógica é o mais importante (Oliveira, 2010).

Para a execução deste ensaio, seguiu-se o procedimento analítico PA104/RMIN do laboratório. Os provetes foram primeiramente preparados em moldes de gesso e marcados com uma bitola de 10 cm na face superior. Em seguida, secaram-se numa estufa à temperatura de 40-50 °C, após o que se deixaram arrefecer à temperatura ambiente durante 48 horas. Mediram-se os provetes com o auxílio de uma craveira para determinar a percentagem de retracção verde-seco e procedeu-se à sua cozedura a temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C. Por fim, efectuaram-se as medições com uma craveira e calcularam-se os diferentes parâmetros por aplicação das seguintes fórmulas:

$$ret(v/s)\% = \frac{Ch - Cs}{Ch} \times 100$$

$$ret(v/c)\% = \frac{Cs - Cc}{Cs} \times 100$$

$$ret(tot)\% = ret(v/s)\% + ret(s/c)\%$$

Em que:

ret(v/s)% - percentagem de retracção verde-seco;

ret (s/c) % - percentagem de retracção seco cozido às temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C;

ret (tot) % - percentagem de retracção total

Ch - comprimento inicial do provete

Cs - comprimento do provete após secagem

Cc - comprimento do provete após cozedura às temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C.

4.6.5 Resistência mecânica à flexão

A resistência mecânica à flexão (RMF) de uma pasta cerâmica, tanto em cru como em cozido, é uma propriedade difícil de relacionar com outras características físicas pois são múltiplos os factores que podem afectar a coesão entre as partículas.

Trata-se de uma propriedade que depende muito da distribuição dimensional dos grãos na amostra, da forma das partículas e do teor e composição dos minerais argilosos (Peña, 1980). Em princípio, quanto mais fina é a granularidade da amostra, maior será a RMF em cru, embora esta relação seja complexa (Peña, 1980). Existe também uma correlação positiva entre a RMF em cru e a quantidade de minerais argilosos. O tipo de minerais argilosos presentes na amostra é outro dos factores que pode condicionar a

RMF, verificando-se que as argilas montmoriloníticas tendem a apresentar valores elevados de RMF em cru. No entanto, estes valores podem, nalguns casos, ser inferiores aos de argilas ílíticas com plasticidade elevada (Santos, 1975). Segundo Worrall (1982), o estado de floculação e o tipo de catiões de troca presentes na amostra exercem uma influência significativa na RMF em cru.

O ensaio para determinação da resistência mecânica à flexão mede a capacidade da amostra para suportar os esforços exercidos por sucessivos incrementos de uma carga aplicada a meio do provete prismático. Depois de registar a carga suportada pelo provete quando atinge o ponto de ruptura, calcula-se a resistência à flexão através da seguinte expressão:

$$RMF = \frac{3 \times F \times l}{(B + b) \times h^2}$$

onde:

F - carga aplicada, à qual se deu a ruptura de provete (kg);

L - distância entre os cutelos de apoio;

B - base maior junto da secção de ruptura;

b - base menor junto da secção de ruptura;

h - espessura junto da secção de ruptura;

Os valores dos resultados são expressos em kg/cm², unidades SI.

O ensaio foi realizado em peças secas e cozidas num tensómetro Zwick/Rowell, munido com uma célula de carga para flexão, incrementada à taxa de 2N/min, colocando os provetes sobre dois suportes distanciados 10 cm ou 5 cm (Fig. 4.7).

Os valores da resistência à flexão em cru permitem avaliar se os materiais podem sofrer transporte durante o processo de fabrico (por meios manuais ou mecânicos) sem sofrerem deteriorações na sua estrutura e na sua forma, enquanto os valores de RMF após cozedura dão indicações sobre os efeitos da cozedura na densificação e textura dos produtos finais, constituindo um critério de exclusão na determinação da aplicabilidade de uma matéria-prima.



Figura 4.7: Realização do ensaio de resistência mecânica à flexão num provete.

4.6.6 Absorção de água

A determinação da capacidade de absorção de água do material cerâmico após cozedura a várias temperaturas permite avaliar o grau de porosidade das amostras depois de submetidas a tratamento térmico. A porosidade é estimada através da percentagem de absorção de água do provete após saturação por imersão em água por aplicação da expressão:

$$Abs = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100$$

Abs - Absorção de água, em % do peso

m_{sec} - massa do provete seco em gramas, à temperatura ambiente,

m_{sat} - massa do provete saturado em gramas, nas condições do ensaios,.

Neste ensaio, usaram-se os provetes do ensaio de RMF (crus e cozidos). Os provetes foram inicialmente secos numa estufa a uma temperatura compreendida entre 105-110°C até massa constante e deixados a arrefecer até à temperatura ambiente. Em seguida, pesaram-se os provetes (m_{sec}) e mergulharam-se num copo com água em ebulição durante duas horas (Fig. 4.8). Terminado esse tempo, retiraram-se os provetes e enxugaram-se com um pano de modo a retirar a água superficial. Pesaram-se novamente, registando a sua massa em gramas (m_{sat}).



Figura 4.8: Realização do ensaio de absorção.

5. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA

CAPÍTULO 5: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA

Neste capítulo apresentam-se as principais características mineralógicas, químicas e tecnológicas das amostras colhidas nos níveis siltítico-arenosos dos Barreiros de Oliveira do Bairro.

5.1 Granulometria

Os resultados das análises granulométricas estão sintetizados na Tabela 5.1. Na Fig.5.1, mostra-se a projecção destes dados no diagrama proposto por Shepard (1954).

Tabela 5.1 – Parâmetros granulométricos das amostras analisadas

Amostra	< 2 μm %	2-63 μm %	> 63 μm %
OB.1.1	15,75	78,42	5,83
OB.1.2	13,71	76,15	10,14
OB.1.3	15,42	79,48	5,52
OB.2.1	13,03	72,88	14,09
OB.2.2	12,56	70,65	16,79
OB.3.1	11,66	69,51	18,49
OB.3.2	10,30	71,28	18,42
OB.3.3	12,89	72,03	15,08
OB.3.4	15,25	77,74	6,76

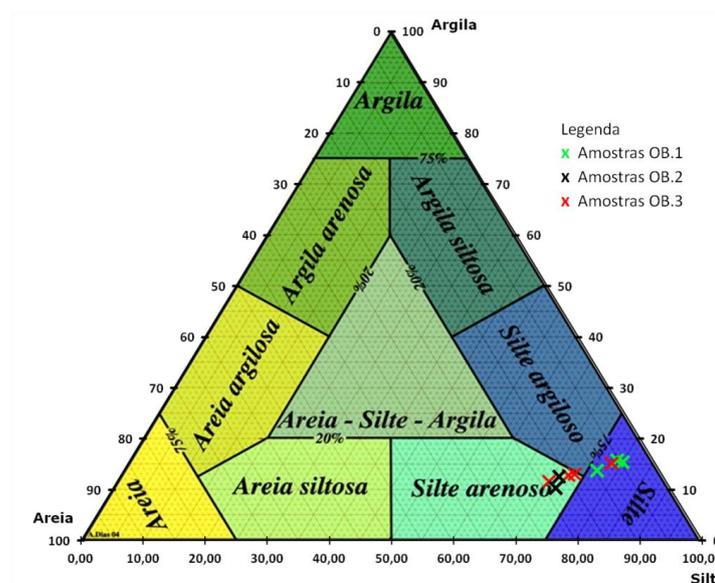


Figura 5.1: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Shepard (1954).

De acordo com este diagrama, as amostras do Barreiro 1 projectam-se inteiramente no campo dos siltitos, enquanto as do Barreiro 2 se localizam no domínio dos siltitos-arenosos e as do Barreiro 3 se distribuem entre os campos dos siltitos e dos siltitos arenosos

Por outro lado, a observação do traçado das curvas granulométricas cumulativas (Figs. 5.2 a 5.10) demonstra que todas as amostras colhidas têm distribuições granulométricas análogas, correspondendo a depósitos com fracção fina dominante (> 69%) e calibração fraca, dada a escassez de sectores verticalizados, o que os liga a fluxos curtos sem capacidade de selecção do material transportado, possivelmente relacionados com alguma acalmia na sedimentação. A fracção superior a 354 μm nunca ultrapassa os 0,5% do peso total das amostras.

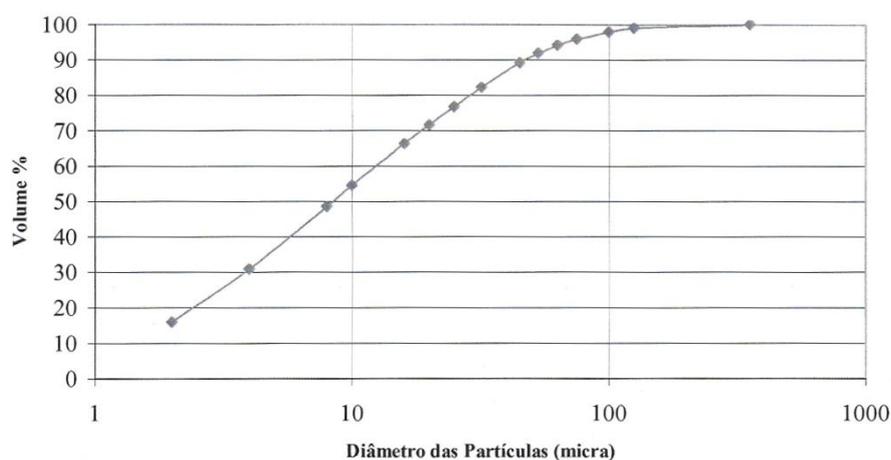


Figura 5.2: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.1

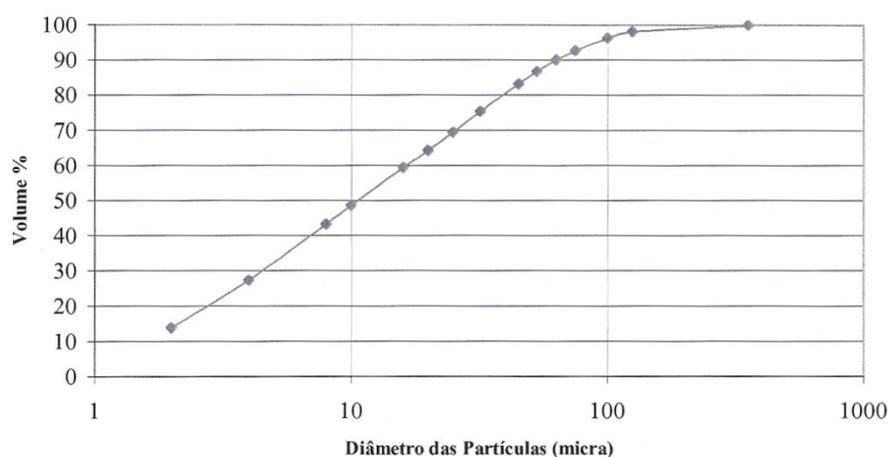


Figura 5.3: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.2

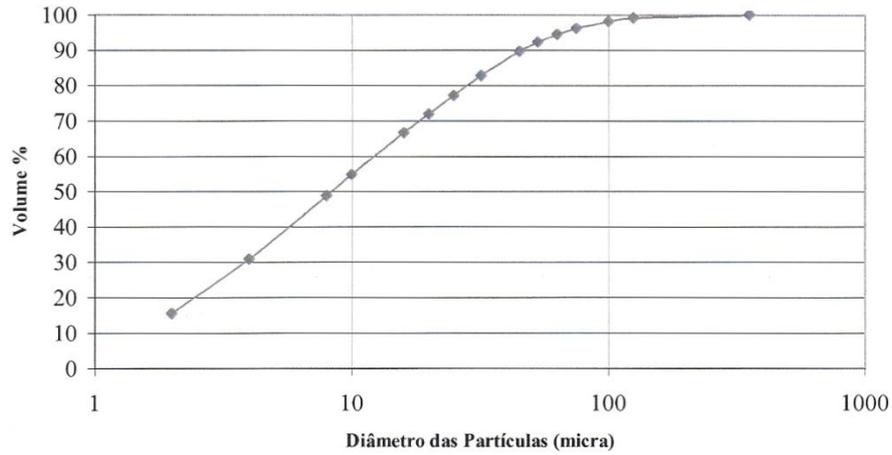


Figura 5.4: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.1.3

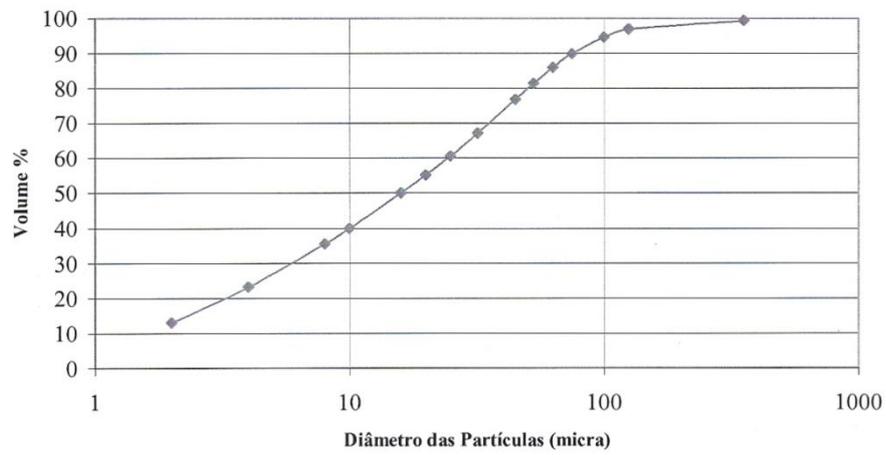


Figura 5.5: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.2.1

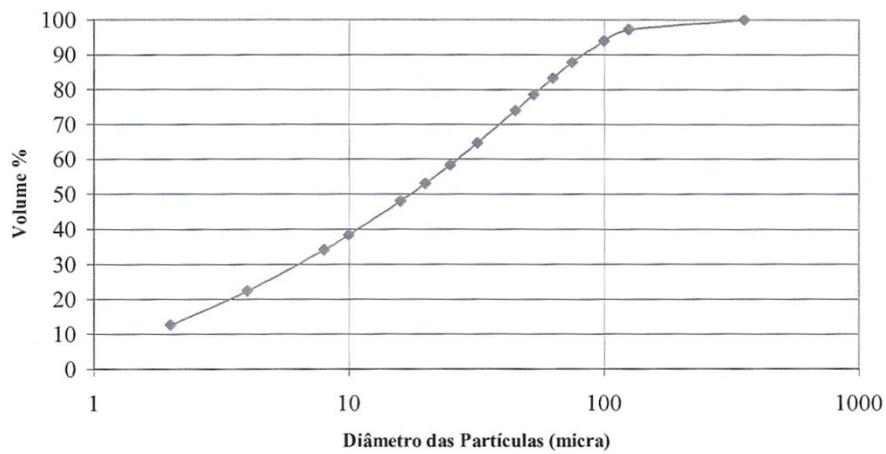


Figura 5.6: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.2.2

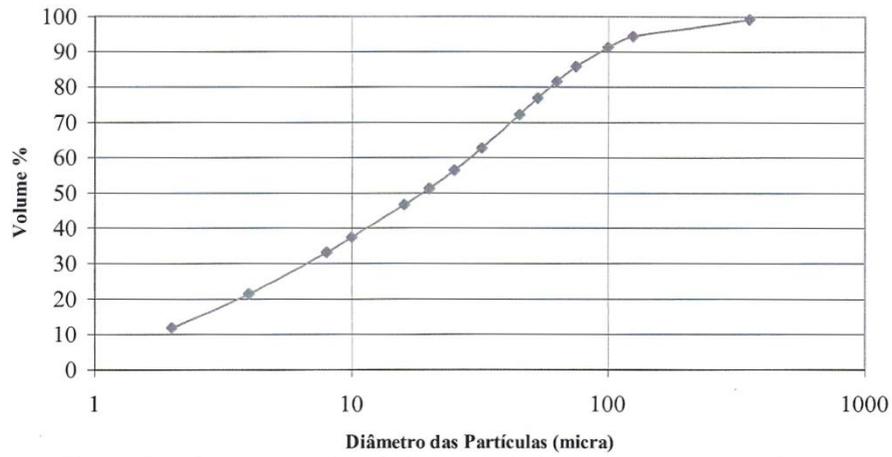


Figura 5.7: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.1

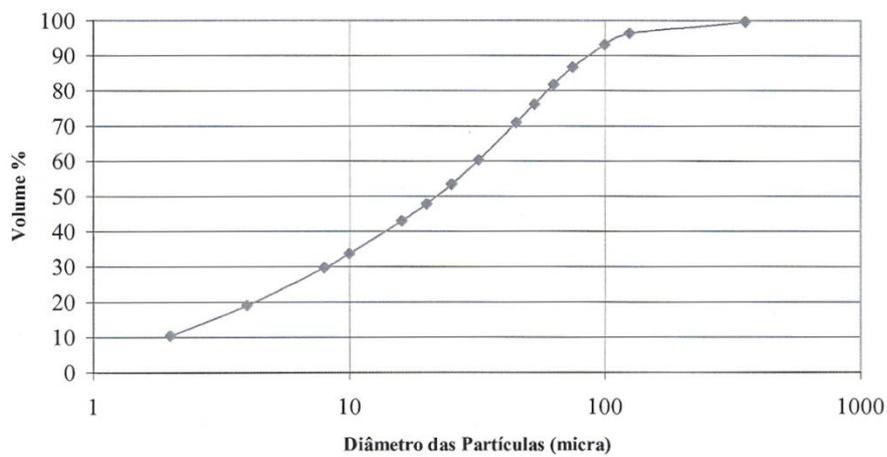


Figura 5.8: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.2

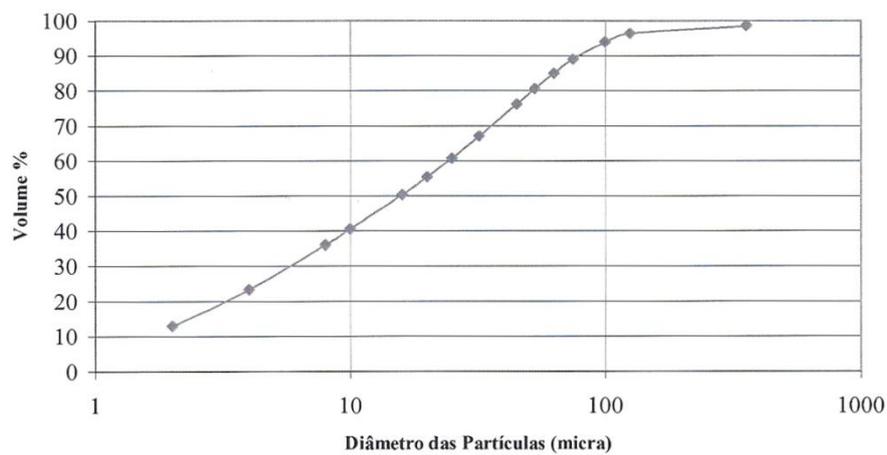


Figura 5.9: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.3

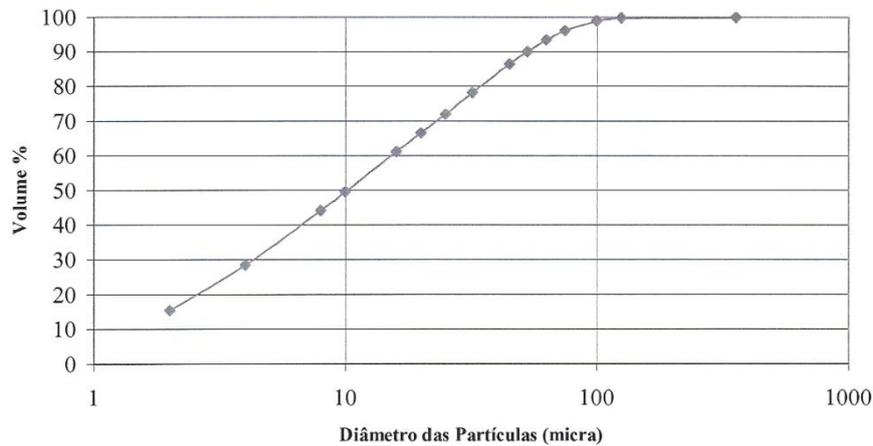


Figura 5.10: Curva granulométrica cumulativa para a amostra OB.3.4

Para formular uma primeira ideia sobre o potencial interesse destes depósitos para utilização como matéria-prima cerâmica (tijolo maciço, tijolo furado, telha ou tijoleira), projectaram-se os dados granulométricos no diagrama ternário de Winkler (1954) (Fig.5.11), verificando-se que todas as amostras estudadas se encontram projectadas fora dos campos estabelecidos por aquele autor para os diferentes tipos de produtos cerâmicos extrudidos. Este facto poderá ser atribuído ao elevado conteúdo da fracção 2-63 μm (silte) e implica que para aplicar estas rochas na indústria, será necessário loteá-las com materiais de granulometria mais fina.

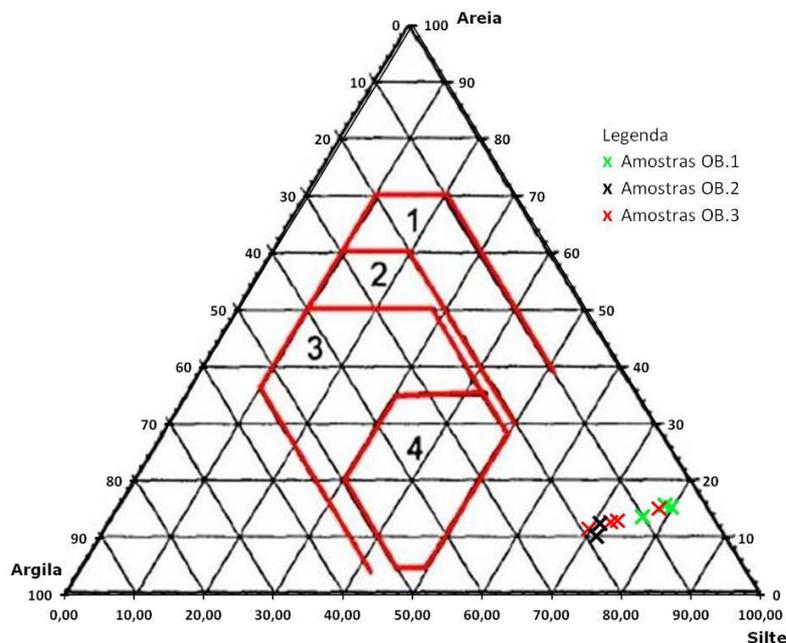


Figura 5.11: Projecção das amostras no diagrama ternário de Winkler (1954). 1 - Tijolo maciço; 2 - Tijolo furado; 3 - Telha; 4 - Tijoleira.

5.2 Análise mineralógica por difracção de raios X

Os resultados do estudo mineralógico efectuado por difracção de raios X, tanto nas amostras integrais como nas fracções com granulometria inferior a 2 micra estão sintetizados nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.2 – Mineralogia da amostra integral

Amostras	Interstrat. 14Å (%)	Mica/ilite (%)	Caul. (%)	Quartzo (%)	Feld K (%)	Feld Na (%)	Hem. (%)	Calcite (%)
OB.1.1	6	46	-	25	15	4	4	-
OB.1.2	8	34	-	24	15	13	6	-
OB.1.3	8	42	9	28	13	-	-	-
OB.2.1	10	13	12	27	18	12	8	-
OB.2.2	-	22	9	24	27	14	-	4
OB.3.1	9	52	9	11	9	3	7	-
OB.3.2	6	40	8	18	14	12	2	-
OB.3.3	7	34	8	17	16	12	6	-
OB.3.4	9	42	8	12	14	7	8	-

Tabela 5.3 – Mineralogia da fracção < 2 µm

Amostras	Interstrat.14Å (%)	Montmor. (%)	Clorite (%)	Mica/ilite (%)	Caulinite (%)	Quartzo (%)	Hematite (%)
OB.1.1	10	-	-	90	-	-	-
OB.1.2	14	-	-	79	4	-	3
OB.1.3	10	-	-	79	3	8	-
OB.2.1	7	-	-	80	9	-	4
OB.2.2	-	4	8	63	3	22	-
OB.3.1	10	-	-	79	3	8	-
OB.3.2	10	-	-	79	6	4	1
OB.3.3	13	-	-	75	7	3	2
OB.3.4	6	-	-	82	9	-	3

As amostras de rocha integral apresentam uma associação mineralógica composta essencialmente por mica branca (ilite do polotipo 2M), quartzo e feldspato potássico. O feldspato sódico, a hematite, os interestratificados 14Å e a caulinite estão presentes em quantidades acessórias e a calcite é residual.

O nítido predomínio da ilite sobre a caulinite aponta para condições climáticas pouco húmidas e temperaturas relativamente baixas, que não favorecem a hidrólise dos feldspatos e de outros silicatos (Dinis, 2007), o que aliado à cor avermelhada dos depósitos, é coerente com o clima semi-árido que parece ter prevalecido durante a sedimentação Triásica na Bacia Lisitânica.

Por outro lado, o enriquecimento relativo em quartzo (11% - 28%) e feldspato potássico (9% - 27%) observado nas amostras integrais deverá estar relacionado com a abundância da fracção siltosa em relação à componente argilosa e revela a importância da contribuição fluvial na formação destes sedimentos. De notar ainda que o teor em hematite é geralmente mais alto nas amostras de cor vermelha (OB1.2, OB2.1, OB3.1, OB3.2, OB3.3, OB3.4), sugerindo que a presença de óxidos de ferro é responsável pela

intensa rubefacção destes depósitos. O facto da precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro ocorrer em condições subaéreas oxidantes é compatível com o ambiente de deposição inferido anteriormente.

Os interestratificados 14Å constituem entre 6 e 10% da composição mineralógica das amostras integrais (Tabela 5.2). Devido à riqueza de illite nos depósitos estudados, é provável que estas fases minerais resultem, em grande parte, da degradação da illite durante a evolução diagenética.

No que diz respeito à mineralogia da fracção inferior a 2 micra (argilosa), constata-se que não é substancialmente diferente da composição mineralógica das amostras integrais correspondentes (Tabelas 5.2 e 5.3). A illite / mica é a fase mineral dominante e encontra-se presente em todas as amostras analisadas (Tabela 5.3). Os seus teores variam entre 63% e 90%, representando em média 78% da componente argilosa. Os interestratificados 14Å, a caulinite, o quartzo e a hematite ocorrem sempre em quantidades acessórias, sendo de destacar os seguintes aspectos distintivos:

- os interestratificados 14Å estão ausentes na fracção argilosa da amostra OB.2.2. Nas outras amostras, os conteúdos em interestratificados 14Å estão compreendidos entre os 6% e os 14%;
- a caulinite só não foi identificada na fracção inferior a 2 micra da amostra OB.1.1. Está presente nas restantes amostras em proporções variando entre 3% a 9%;
- a hematite ocorre apenas nas amostras de cor vermelha (OB1.2, OB2.1, OB3.1, OB3.2, OB3.3, OB3.4) em quantidades variando entre 1% e 4%;
- o quartzo é particularmente abundante na fracção argilosa da amostra OB.2.2, onde atinge concentrações de 22%. Está também representado nas amostras OB.1.3, OB.3.1, OB.3.2 e OB.3.3 em proporções entre 3% e 8% e não foi detectado nas outras amostras.
- a montmorilonite e a clorite ocorrem exclusivamente na amostra OB.2.2 em proporções de 4% e 8%, respectivamente.

5.3 Análises Térmicas

As principais transformações ocorridas durante a cozedura das amostras dos Barreiros de Oliveira do Bairro são apresentadas nas Figs. 5.12 a 5.18. Devido a uma avaria no equipamento, não foi possível obter análises térmicas para as amostras do Barreiro 2 (OB.2.1 e OB.2.2).

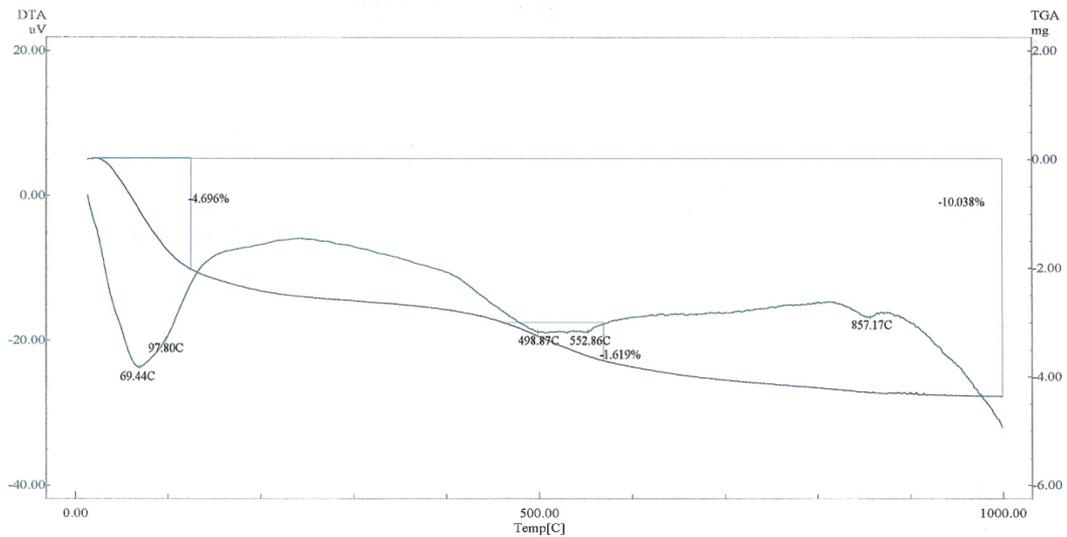


Figura 5.12: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.1

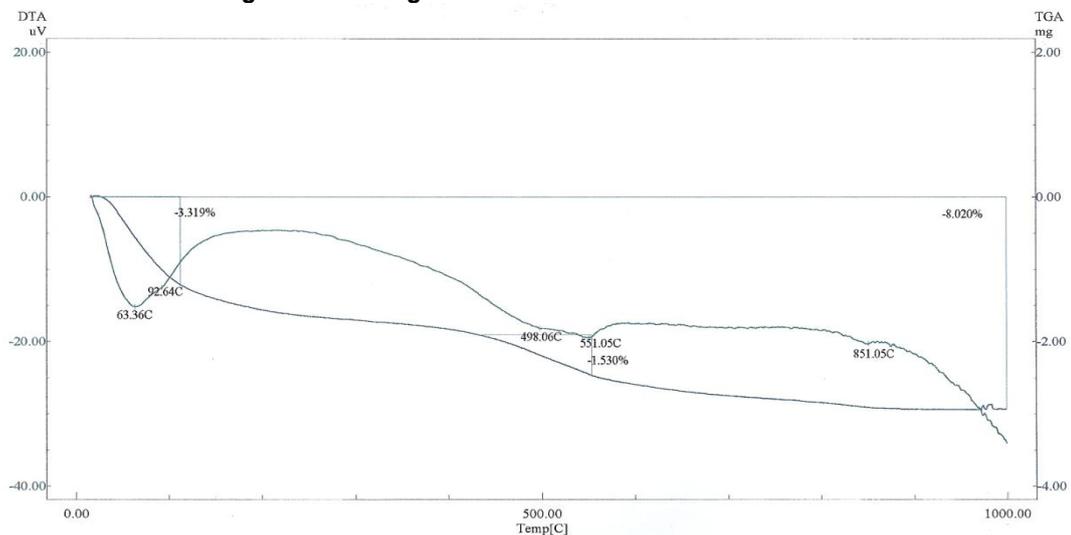


Figura 5.13: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.2

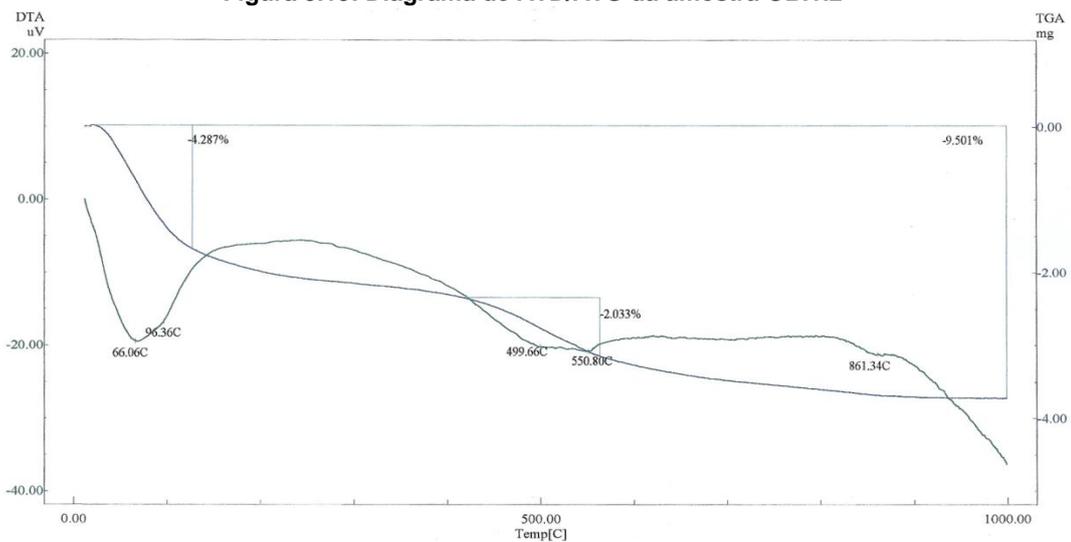


Figura 5.14: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.1.3

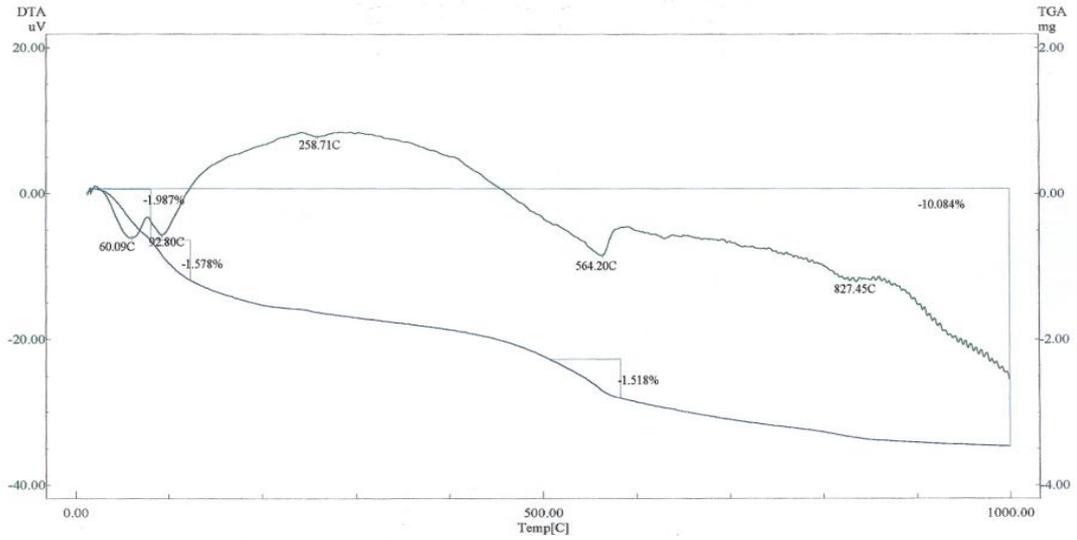


Figura 5.15: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.1

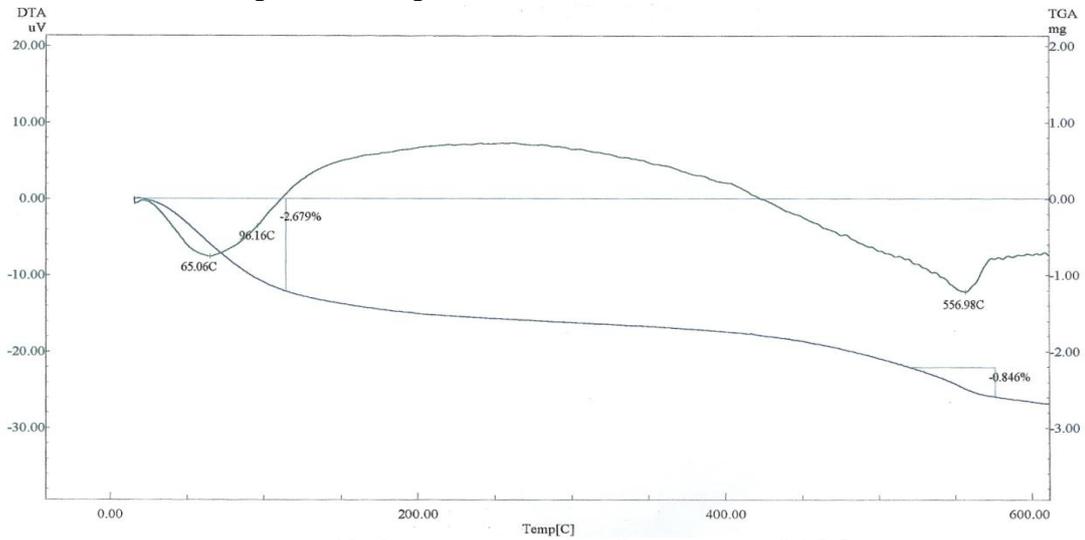


Figura 5.16: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.2

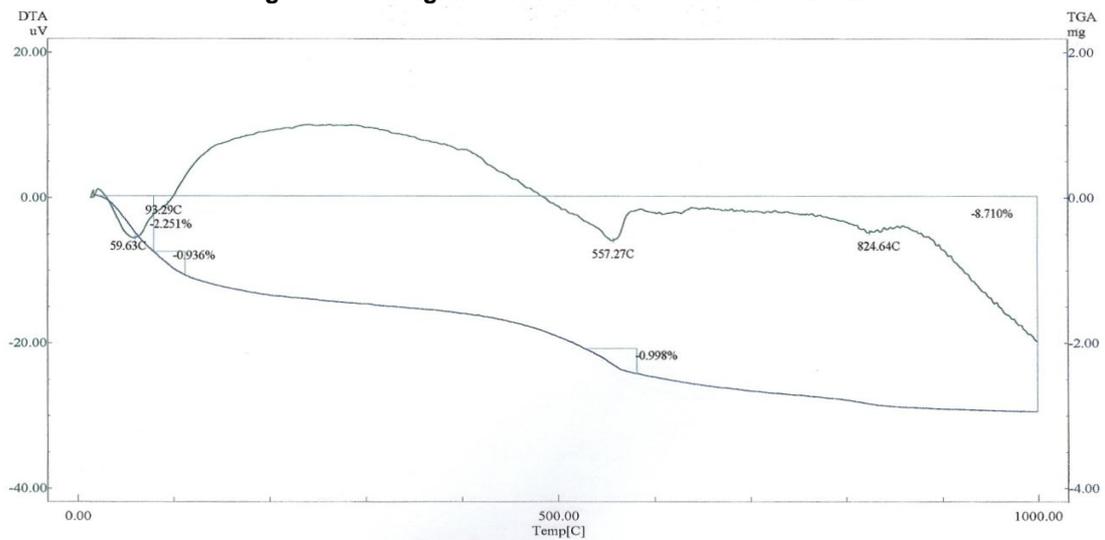


Figura 5.17: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.3

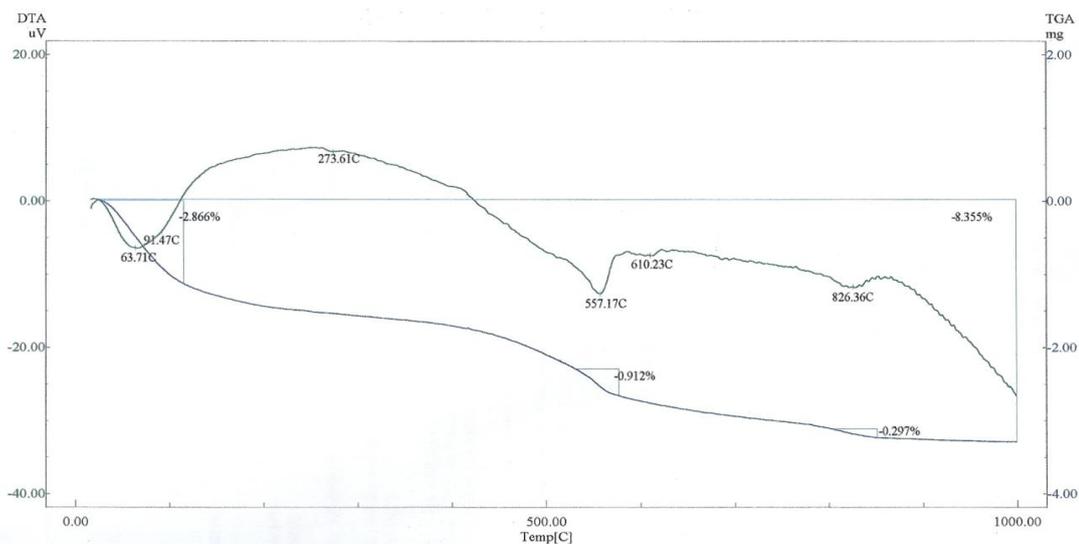


Figura 5.18: Diagrama de ATD/ATG da amostra OB.3.3

Em todas as amostras analisadas se observam três reacções principais nas curvas ATD e ATG:

(a) uma primeira reacção endotérmica a temperaturas inferiores a 100°C atribuída à evaporação de água higroscópica e zeolítica, com uma perda de massa a variar entre 3,319% e 4,696% (nas amostras do Barreiro 1) e entre 2,679% e 3,565% (nas amostras do Barreiro 3). Os efeitos endotérmicos deste fenómeno manifestam-se através de picos mais ou menos intensos na dependência da composição, respectivamente, mais ou menos ilítica das amostras. A observação de picos duplos, característicos da montmorilonite, não é perceptível devido aos teores vestigiais deste mineral.

(b) uma segunda reacção endotérmica que ocorre a temperaturas entre os 498,06°C e 552,86°C nas amostras do Barreiro 1 e entre 556,98°C e os 564,20°C nas amostras do Barreiro 3, correspondente a reacções de desidroxilação dos minerais argilosos. A perda de massa varia entre 1,530% e 2,033% no primeiro conjunto de amostras e entre 0,846% e 1,518% no segundo. O comportamento termodiferencial destes picos é influenciado pela relação do teor em ilite/mica e caulinite, com temperaturas mais elevadas e picos mais intensos nas amostras mais ricas em caulinite.

c) Por último, observa-se uma reacção endotérmica com picos de temperaturas entre 851,05°C e 861,34°C nas amostras do barreiro 1 e entre 824,64°C e 827,45°C nas amostras do barreiro 3, sem alteração visível na perda de massa, que poderá ser explicada pela destruição de material da amostra.

5.4 Análises Químicas por Fluorescência de Raios X

Na Tabela 5.4 apresentam-se os teores de elementos maiores obtidos por FRX para as amostras integrais dos três barreiros estudados.

Tabela 5.4 – Composição química em elementos maiores das amostras estudadas (resultados em %).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.R.	Cl	F
OB.1.1	57,35	20,29	4,97	0,59	4,20	0,15	4,18	0,65	0,39	0,03	7,03	0,01	-
OB.1.2	57,40	20,19	5,32	0,32	4,82	0,31	4,25	0,61	0,21	0,03	6,40	0,01	-
OB.1.3	56,74	20,74	5,23	0,28	4,34	0,17	4,40	0,63	0,14	0,02	7,17	-	-
OB.2.1	54,94	19,70	5,30	0,63	7,16	0,34	4,57	0,62	0,25	0,04	6,04	0,02	0,22
OB.2.2	56,53	19,39	3,40	2,36	5,62	0,36	4,75	0,59	0,27	0,04	6,32	0,02	0,22
OB.3.1	53,97	19,78	5,97	0,49	7,19	0,21	4,55	0,65	0,32	0,02	6,70	0,01	-
OB.3.2	56,87	19,63	4,33	0,75	6,42	0,29	5,02	0,62	0,62	0,03	5,00	0,02	0,25
OB.3.3	55,05	19,97	5,58	0,52	7,15	0,24	4,44	0,66	0,35	0,04	5,66	0,02	0,19
OB.3.4	54,37	20,04	6,04	0,40	7,27	0,23	4,31	0,64	0,27	0,02	6,11	0,02	0,15

De uma forma geral, os teores em óxidos dos principais elementos constituintes destas rochas estão directamente correlacionados com as características mineralógicas descritas anteriormente. Com efeito, todas as amostras analisadas apresentam conteúdos em SiO₂ e valores da razão SiO₂/Al₂O₃ relativamente altos (SiO₂> 50%; SiO₂/Al₂O₃> 2,73), o que estará relacionado com a presença de quantidades significativas de quartzo nas suas associações mineralógicas. Por outro lado, as suas elevadas concentrações em Al₂O₃ (19,63% - 20,29%), K₂O (4,18% - 5,02%) e PR (5,00% - 7,17%) reflectem a dominância de mica / ilite na paragénesis mineral, embora os teores em potássio e alumínio sejam parcialmente imputáveis ao feldspato potássico que é uma fase mineral comparativamente menos importante (Tabela 5.2).

Os teores em Fe₂O₃ variam entre 3,40% e 6,04% e tendem a ser mais elevados nas amostras de tom avermelhado, sugerindo que os óxidos e hidróxidos de ferro (hematite e goetite) são as principais fases minerais portadoras deste elemento. Contrariamente ao que seria de esperar, os valores de MgO são relativamente elevados em todas as amostras estudadas (4,20% - 7,27%) indiciando a presença de biotite, não detectada na análise mineralógica que pode ter ficado mascarada pelo pico da ilite no difractograma, ou poderá estar associado aos interestratificados 14Å. É possível que o conteúdo de TiO₂ (0,59% - 0,66%) esteja repartido entre a mica / ilite e o rútilo, pois ambos os minerais têm apetência para incorporar este elemento.

Por fim, as reduzidas quantidades de CaO reflectem a ausência de minerais carbonatados, enquanto os baixos valores de Na₂O (0,15% - 0,36%) indicam que a plagioclase sódica é um constituinte mineralógico residual nestes depósitos em concordância com os dados mineralógicos obtidos por difracção de raios X (Tabela 5.2).

É de sublinhar ainda que as amostras dos três barreiros apresentam uma grande uniformidade de composições em elementos maiores espelhando um reduzido grau de diferenciação mineralógica.

Os dados de composições em elementos traço obtidos nas amostras estudadas estão compilados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Análises químicas de elementos traço das argilas estudadas (valores em ppm)

	OB.1.1	OB.1.2	OB.1.3	OB.2.1	OB.2.2	OB.3.1	OB.3.2	OB.3.3	OB.3.4
Rb	269,9	268,8	295,2	279,1	294,7	296,4	288,0	281,8	280,0
Sr	100,3	101,9	116,4	94,0	89,1	100,4	89,8	88,5	86,6
Cs	53,9	48,0	58,6	42,4	45,2	61,6	53,9	55,5	58,6
Zr	132,8	160,9	130,2	201,4	173,4	133,5	170,0	176,2	141,4
Y	51,2	32,1	37,6	29,2	28,1	23,2	24,9	26,3	23,2
Nb	17,9	17,1	19,5	17,9	18,9	19,2	17,6	19,3	18,9
Cr	79,3	82,8	73,8	61,1	60,9	62,0	49,2	60,1	66,3
Co	11,2	9,7	12,1	8,9	8,4	11,5	8,0	11,7	12,6
Ni	43,3	33,6	39,2	19,5	22,4	28,9	20,8	26,6	28,3
Cu	19,5	12,2	4,3	15,3	5,3	3,9	9,6	7,0	9,2
Sc	11,1	9,3	11,2	9,1	10,1	10,4	9,0	9,2	11,0
V	89,9	86,5	94,1	74,8	70,8	87,0	66,7	80,4	85,7
Mn	520,7	255,5	400,8	324,0	308,0	334,3	533,3	414,8	469,8
Zn	73,9	58,8	70,8	51,9	54,2	61,5	48,1	56,3	62,4
Ga	25,5	23,3	26,5	22,5	23,9	26,5	22,6	23,8	25,2
As	6,7	15,5	8,7	8,6	20,6	16,8	9,1	16,5	20,5
Mo	nd	2,0	0,9	0,9	1,9	1,2	0,8	1,2	1,6
Cd	nd	nd	5,1	nd	nd	4,3	nd	4,6	nd
Se	nd	nd	0,9	1,1	nd	0,9	nd	nd	nd
Br	nd	4,8	1,8	0,9	1,1	2,0	3,0	3,4	2,7
Sn	14,0	13,3	14,6	15,4	16,8	17,4	17,0	16,5	14,2
Sb	43,7	20,3	4,2	nd	nd	nd	nd	4,3	nd

Tendo em conta que os elementos traço não formam, em geral, minerais próprios, ocorrendo sobretudo a substituir os elementos maiores na estrutura dos principais constituintes minerais, é possível explicar o seu comportamento nas amostras dos barreiros de Oliveira do Barro nos seguintes termos:

- o Rb e o Cs têm tendência para substituir o potássio nas micas e no feldspato potássico, pelo que os elevados teores destes elementos (Rb = 269 – 294; Cs = 42 - 62 ppm) podem ser atribuídos à importância destas fases minerais nas amostras analisadas.

- o Mn acompanha em geral o Fe, o que permite imputar os teores deste elemento à presença de óxidos e hidróxidos de ferro (hematite e goethite). No entanto, a grande variabilidade das suas concentrações (255 - 533 ppm) sugere que o Mn esteja preferencialmente concentrado nas impregnações manganésíferas encontradas nos níveis siltíticos e siltítico-arenosos da sequência Triásica.

- o V, o Zn e o Cr mostram uma especial apetência para ser incorporados na estrutura cristalina dos minerais argilosos, pelo que o claro enriquecimento nestes

elementos ($V = 66 - 94$; $Zn = 48 - 74$ ppm; $Cr = 49 - 66$ ppm) deverá estar relacionado com o elevado conteúdo de argilominerais nas amostras estudadas.

- o Zr é um constituinte essencial do zircão, sendo, por isso, de admitir que os altos teores deste elemento (130 - 201 ppm) traduzam a presença de quantidades acessórias de zircão de origem detrítica.

- o Sr substitui o Ca^{2+} na estrutura das plagioclases e, em menor extensão, o K^+ nos feldspatos potássicos. A sua relativa abundância nos depósitos investigados (86 - 116 ppm) sugere que os feldspatos são as principais fases portadoras deste elemento pois ambos ocorrem nas amostras analisadas (Tabela 5.2).

5.5 Caracterização tecnológica

5.5.1 Cor

Embora a cor seja uma característica mais estética do que tecnológica, não deixa de ser uma propriedade importante, uma vez que muitas das aplicações das argilas na indústria cerâmica são limitadas pela sua coloração após a cozedura.

Nas imagens representadas nas Fig. 5.19 a 5.27, pode observar-se que as amostras estudadas têm cores variando entre o cinzento e castanho avermelhado (em cru) e adquirem tons de tijolo a tijolo escuro após cozedura, como é desejável que aconteça para efeitos de utilização no fabrico de telha, tijolo e tijoleira. De uma forma geral, nota-se uma tendência para escurecerem à medida que a temperatura de cozedura aumenta, exceptuando no caso da amostra OB.1.3, em que se regista um clareamento do provete cozido a 850 °C para o provete cozido a 950 °C.



Figura 5.19 Provetes da amostra OB.1.1 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)

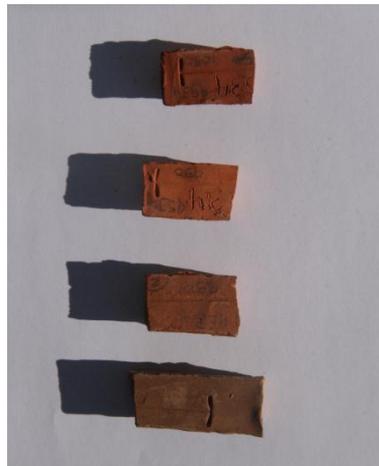


Figura 5.20 Provetes da amostra OB.1.2 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)



Figura 5.21 Provetes da amostra OB.1.3 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)

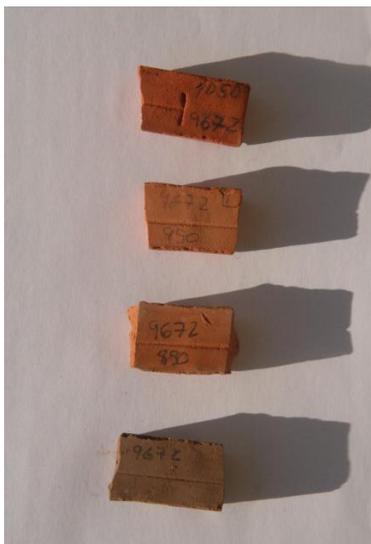


Figura 5.22 Provetes da amostra OB.2.1 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)

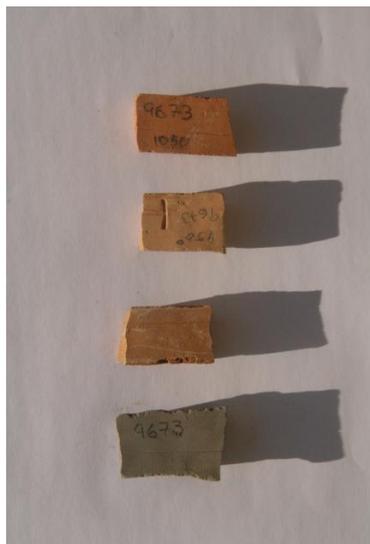


Figura 5.23 Provetes da amostra OB.2.2 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)



Figura 5.24 Provetes da amostra OB.3.1 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)



Figura 5.25 Provetes da amostra OB.3.2 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)



Figura 5.26 Provetes da amostra OB.3.3 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)



Figura 5.27: Provetes da amostra OB.3.4 (da base para o topo: verde/seco, 850 °C, 950 °C e 1050 °C)

5.5.2 Limites de Atterberg

Os resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade para as amostras estudadas são apresentados na Tabela 5.6 e encontram-se projectados na Figura 5.28.

Através da análise da tabela e da figura, constata-se que as amostras dos barreiros 2 e 3 possuem índices de plasticidade (IP) inferiores a 14%, projectando-se no

domínio das amostras pouco plásticas no diagrama de Casagrande, modificado por Gippini (1969), enquanto as do barreiro 1, com valores de IP entre 15,71% e 17,37% se localizam no domínio das argilas de alta plasticidade, com extrusão adequada a óptima (Fig. 5.28). De referir ainda que as amostras OB.3.1 e OB.3.2 se projectam no campo da extrusão adequada (campo B), indicando que podem ser usadas no fabrico de telhas e tijolos.

Tabela 5.6 – Valores dos limites de Atterberg nas amostras estudadas

Amostra	Limite de fluidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de plasticidade (%)
OB.1.1	57,47	40,10	17,37
OB.1.2	53,32	37,61	15,71
OB.1.3	57,34	40,30	17,04
OB.2.1	40,02	30,91	9,11
ON.2.2	37,98	27,83	10,15
OB.3.1	42,37	29,16	13,21
OB.3.2	39,53	29,04	10,49
OB.3.3	36,27	25,88	10,39
OB.3.4	36,24	23,28	12,96

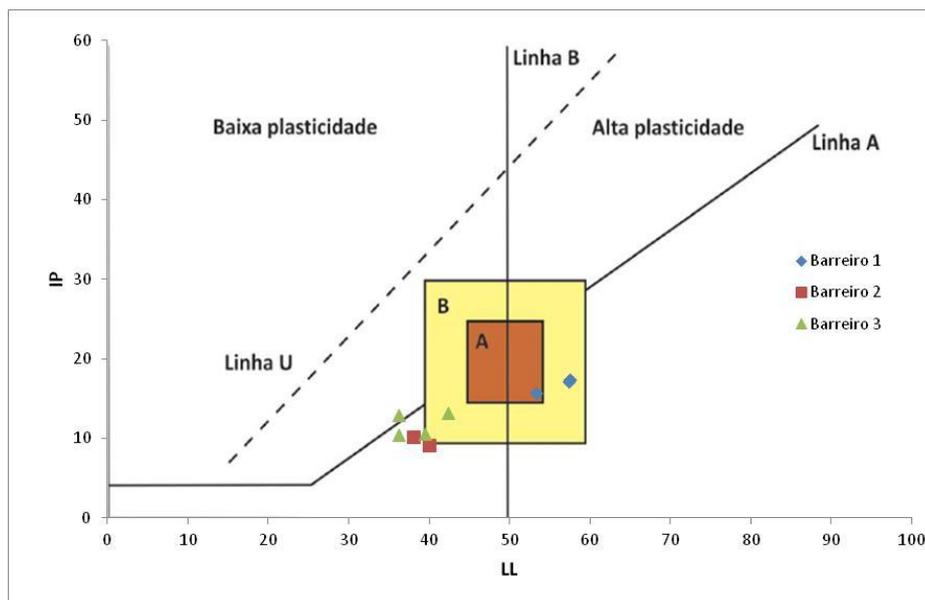


Figura 5.28: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Casagrande, modificado por Gippini (1969). A-óptimo, B-adequado

5.5.3 Determinação de pH

Como se pode observar na Tabela 5.7, os valores de pH de todas as amostras integrais situam-se entre 6,91 e 8,54 (medido ao fim de 15 minutos), ou seja, marcadamente acima dos valores típicos de argilas cerâmicas (em geral, 4 a 6, (Oliveira, 2010).

O facto de existir uma correlação positiva entre o pH e o conteúdo em feldspatos sugere que estes sejam as principais fases responsáveis pelo carácter alcalino das amostras, não sendo contudo de excluir a eventual contribuição de outros minerais.

Tabela 5.7 – Valores de pH nas amostras estudadas

Amostra	pH ao fim de 1 minuto	pH ao fim de 15 minutos
OB.1.1	7,41	7,36
OB.1.2	8,28	8,20
OB.1.3	7,78	7,64
OB.2.1	8,19	8,49
OB.2.2	8,44	8,54
OB.3.1	6,79	7,18
OB.3.2	7,06	7,13
OB.3.3	7,19	7,38
OB.3.4	6,71	6,91

5.5.4 Retracção linear

Relativamente à retracção linear, verifica-se que as amostras estudadas apresentam valores moderadamente altos, tanto no caso da retracção verde-seco como depois de cozedura (Tabela 5.8), reflectindo a presença de interestratificados e o claro predomínio dos minerais argilosos em relação ao quartzo e feldspatos nas amostras integrais.

Tabela 5.8 – Retracção dos provetes das amostras

Amostra	Retracção (%)			
	Verde/seco	Total a 850°C	Total a 950°C	Total a 1050°C
OB.1.1	10	11	13	17
OB.1.2	9	9	11	15
OB.1.3	10	10	11	15
OB.2.1	6	7	7	10
OB.2.2	5	7	7	8
OB.3.1	10	10	11	15
OB.3.2	8	8	8	11
OB.3.3	8	9	10	15
OB.3.4	9	10	10	14

A comparação da retracção linear verde seco e seco-cozido a 850 °C e 950 °C revela uma tendência de aumento ligeiro, havendo até uma amostra cujos valores da retracção linear verde seco e seco-cozido a essas temperaturas de cozedura se mantêm constantes (amostra OB.3.2) Em contraste, regista-se um incremento considerável dos valores de retracção linear com a cozedura a 1050 °C.

As amostras do Barreiro 1 distinguem-se das restantes por apresentarem os valores mais altos de retracção linear verde/seco (9-10%) e seco-cozido ($T_{850^{\circ}\text{C}}$: 9-11%;

$T_{950^{\circ}\text{C}}$: 11-13%; $T_{1050^{\circ}\text{C}}$: 15-17%). Seguem-se os provetes do Barreiro 3, com valores de retracção entre 8-10% (verde/seco e após cozedura a 850°C), 8-11% (cozedura a 950°C) e 11-15% (cozedura a 1050 °C). Por fim, as amostras do Barreiro 2 são aquelas em que se detectaram retracções lineares mais fracas (verde/seco: 5-6%; seco-cozido, $T_{850^{\circ}\text{C}}$ e $T_{950^{\circ}\text{C}}$: 7%, $T_{1050^{\circ}\text{C}}$: 8-10%).

5.5.5 Resistência mecânica à flexão

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica à flexão (RMF) estão compilados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resistência mecânica à flexão dos provetes das amostras

Amostra	Resistência mecânica (Kg/cm ²)			
	Em cru	850°C	950°C	1050°C
OB.1.1	41	59	75	270
OB.1.2	20	88	105	148
OB.1.3	35	100	144	218
OB.2.1	26	53	72	174
OB.2.2	31	50	60	87
OB.3.1	31	62	66	132
OB.3.2	29	69	71	82
OB.3.3	29	76	119	151
OB.3.4	36	78	80	154

Os valores de RMF em cru variam entre 20 kg/cm² a 41 kg/cm². Após cozedura a 850 °C, aumentam significativamente (50 - 100 kg/cm²), voltam a registar novo incremento com a cozedura a 950 °C (60 -144 kg/cm²) e sofrem um aumento ainda mais acentuado depois da cozedura a 1050 °C (82 - 270kg/cm²). A totalidade das amostras analisadas satisfaz, assim, os mínimos exigidos para o fabrico de tijolo ($\text{RMF}_{\text{seco}} > 15 \text{ kg/cm}^2$; $\text{RMF}_{\text{cozido}} > 55\text{kg/cm}^2$) e até de telha ($\text{RMF}_{\text{seco}} > 30 \text{ kg/cm}^2$; $\text{RMF}_{\text{cozido}} > 65 \text{ kg/cm}^2$) segundo Santos (1985), contrariando as conclusões retiradas a partir do diagrama de Winkler (1954).

5.5.6 Absorção de água

As cozeduras cerâmicas dos materiais amostrados proporcionam, para as temperaturas ensaiadas, produtos finais com capacidades de absorção de água entre 13,59 - 16,42% (850 °C) e 0,8 – 13,68% (1050 °C) (Tabela 5.10).

Apesar de se observarem ligeiras diferenças entre as amostras dos três barreiros com a cozedura a 850°C, as suas capacidades de absorção de água variam num intervalo muito restrito de valores (13,59 - 16,42%). Após cozedura a 950 °C a distinção

entre amostras acentua-se, verificando-se que capacidades de absorção de água dos provetes do Barreiro 1 decrescem para valores entre 10,96 e 12,30%, seguidos pelos do Barreiro 3 (14,91 - 16,54%,) e pelos do Barreiro 2 (16,20 - 15,80%). Depois da cozedura a 1050 °C, a redução é ainda mais drástica com as amostras do Barreiro 1 a apresentarem os valores mais baixos (0,80 - 5,40%), as do Barreiro 3 em posição intermédia (4,59 - 11,14%) e as do Barreiro 3 os valores mais altos (11,18 - 13,68%).

Tabela 5.10 – Absorção de água

Amostra	Absorção de água (%)		
	850°C	950°C	1050°C
OB.1.1	14,51	10,96	0,80
OB.1.2	13,59	12,30	5,40
OB.1.3	13,66	12,15	1,06
OB.2.1	16,20	15,83	11,18
OB.2.2	15,80	15,64	13,68
OB.3.1	16,42	15,96	7,93
OB.3.2	16,54	16,61	11,14
OB.3.3	15,40	14,01	4,59
OB.3.4	14,91	14,86	7,31

A elevada capacidade de absorção de água evidenciada pelas amostras a temperaturas inferiores deve-se, principalmente, às suas características granulométricas, em particular ao predomínio da fracção siltosa sobre a argilosa. Deste modo, os valores mais baixos de absorção de água corresponderão a amostras com menores percentagens de fracção siltosa, enquanto os valores mais altos representarão amostras mais ricas na fracção argilosa.

Por outro lado, é possível que a diminuição da capacidade de absorção de água com o aumento de temperatura tenha sido influenciada pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro, uma vez que estes actuam como fundentes contribuindo para a vitrificação. No domínio da cerâmica de construção, os materiais ensaiados cumprem os requisitos exigidos para esta propriedade, pelo que se pode concluir que têm aptidão para produzir tijolo e abobadilha embora necessitem de ser lotados com outras argilas para o fabrico de telha ou outros produtos cerâmicos mais nobres.

5.6 Comparação com resultados de trabalhos anteriores

Em 2010, Oliveira apresentou um estudo detalhado sobre os depósitos argilosos Plio-Plistocénicos de Vale Grande, Aguada de Cima (concelho de Águeda), Anadia e Monsarros (concelho de Anadia), localizados no Vale do Cértima.

No sentido de avaliar as principais diferenças entre as amostras estudadas e estes depósitos, procedeu-se a uma análise comparativa das características dos dois tipos de sedimentos.

Como se pode observar pela comparação dos gráficos das Figs. 5.1 e 5.29, as amostras de Oliveira do Bairro apresentam distribuições granulométricas semelhantes à maioria dos materiais argilosos amostrados por Oliveira (2010). As argilas do Barro Negro da sub-bacia de Aguada (mais enriquecidas na fracção argilosa) e os depósitos de Vale Grande (com maior conteúdo na fracção arenosa) constituem as excepções mais importantes (Figuras 5.1 e 5.29).

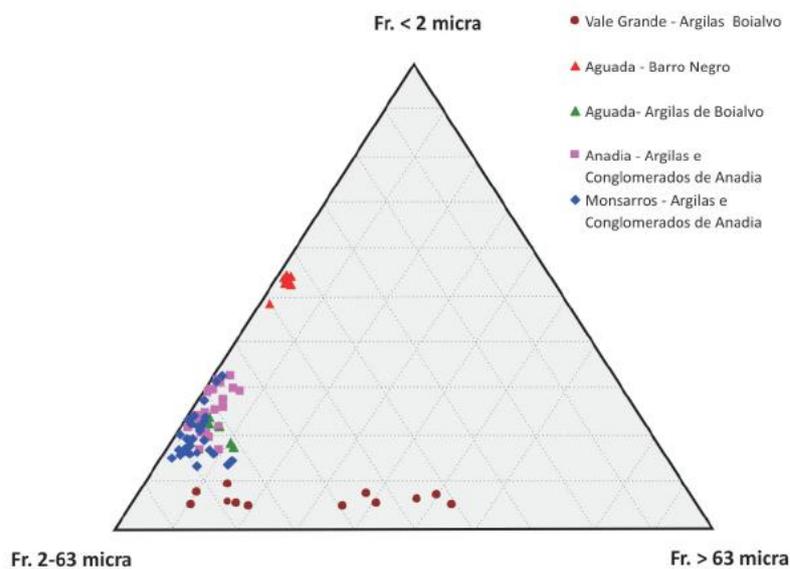


Figura 5. 29: Diagrama triangular argila – silte – areia (retirado de Oliveira, 2010)

Já em termos de composição mineralógica, detectam-se diferenças significativas entre as amostras da sequência Triásica e as das diferentes unidades da cobertura Plio-Quaternária (Tabelas 5.4 e 5.11), marcadas essencialmente pelos teores mais elevados em mica / ilite, feldspato potássico e óxidos e ferro e menores proporções de caulinite e quartzo nas amostras de Oliveira do Bairro.

As diferenças de mineralogia dos dois grupos de depósitos espelham-se tanto nas suas composições em elementos maiores como nas suas abundâncias em elementos traço (Tabelas 5.3, 5.4, 5.12 e 5.13 e Figuras 5.30, 5.31 e 5.31), verificando-se que as amostras de Oliveira do Bairro tendem, em geral, a apresentar:

- menores conteúdos em SiO_2 , devido à menor quantidade de quartzo
- teores consideravelmente mais altos em K_2O , MgO , Fe_2O_3 e MnO , reflectindo a sua maior abundância em ilite / moscovite e feldspato potássico (K_2O), biotite (MgO), hematite (Fe_2O_3) e impregnações manganésíferas (MnO).

- concentrações superiores de Rb, Cs e Sr, também preferencialmente concentrados nos feldspatos (Rb, Cs e Sr) e nos filossilicatos (Rb).

Tabela 5. 11 – Resultados médios da composição mineralógica analisada por difracção de raios X das argilas da região de Vale do Cértima (Oliveira, 2010)

	Anadia Arg. e cong. de Anadia	Aguada Barro Negro	Aguada Arg. de Boialvo	Monsarros Arg. e cong. de Anadia	Vale Grande Arg. de Boialvo
Ilite	27±13	41±1,4	26±3,3	30±6,4	27±5,9
Caulinite	25±13	25±2,5	18±2,4	16±4,4	16±4,1
Quartzo	43±20	30±2,6	50±5,2	46±9,5	48±9,9
Feld. K	4±3	1±0,8	3±1,7	4±1,4	4±1,3
Min. de Fe	2±0,3	1±0,7	2±0,9	3±1,6	4±1,1

Tabela 5. 12 – Teores médios dos elementos maiores das argilas das zonas de Anadia, Aguada de Cima, Monsarros e Vale Grande (Oliveira, 2010)

	Anadia Arg. e cong. de Anadia	Aguada Barro Negro	Aguada Arg. de Boialvo	Monsarros Arg. e cong. de Anadia	Vale Grande Arg. de Boialvo
SiO₂	64,12	57,57	67,2	65,7	61,8
Al₂O₃	19,52	26,24	19,3	19,2	21,6
Fe₂O₃	4,39	1,81	2,7	3,6	4,4
MnO	0,02	0		0	0
CaO	0,06	0,09	0,1	0,1	0,1
MgO	0,54	0,53	0,4	0,4	0,4
Na₂O	0,36	0	0,2	0,2	0,3
K₂O	2,85	3,63	2,9	2,6	2,4
TiO₂	0,97	0,86	1	0,9	0,9
P₂O₃	0,04	0,01	0	0	0,1
P.R.	7,01	8,22	5,5	4,8	7,8

Do ponto de vista das suas propriedades tecnológicas e cerâmicas, as amostras estudadas neste trabalho distinguem-se dos lutitos do Plio-Quaternário por apresentarem:

- índices de plasticidade inferiores às argilas das formações Barro Negro e Boialvo da sub-bacia Aguada e das Argilas e Conglomerados de Anadia das sub-bacias de Anadia e Monsarros, mas semelhantes aos das Argilas de Boialvo que afloram em Vale Grande (Oliveira, 2010).

- valores de RMF e de retracção linear tendencialmente mais altos do que os das argilas analisadas por Oliveira (2010) e capacidades de absorção mais baixas.

Na generalidade, os dados obtidos sugerem que os materiais siltosos e silto-arenosos que ocorrem em Oliveira do Bairro fazem parte uma sequência com características completamente distintas das observadas nas diferentes unidades do Plio-Quaternário, confirmando a hipótese de pertencerem à formação “Arenitos de Eirol”, de idade Triásica.

Tabela 5. 13 – Teores médios dos elementos traço das argilas das zonas de Anadia, Aguada de Cima, Monsarros e Vale Grande (Oliveira, 2010)

	Anadia Arg. e cong. de Anadia	Aguada Barro Negro	Aguada Arg. de Boialvo	Monsarros Arg. e cong. de Anadia	Vale Grande Arg. de Boialvo
Rb	135,7	57,2	134,4	126,9	91,4
Sr	39,3	19,4	26,2	43,8	91,4
Cs	9,7	8,1	8,5	9,2	8,7
Y	17,3	7,2	10,4	21,4	15,8
Nb	10,1	11	6	14,7	14,4
Cr	108		89,4	127,5	121,9
Co	6,8	4,2	4,4	4,3	5,2
Ni	32,1	26,7	22,4	29	28,5
Cu	45,9	40,6	25,7	47,1	33,8
Sc	15	5,9	14,7	15,2	13
V	127,4		124,1	146,5	142,1
Mn	18,5		17	11,5	24,5
Zn	41,5	22,3	56,7	42,6	62,4
Ga	21	14	20,7	21,7	23,3
As	20,1	12,9	12,4	13,9	17,9
Mo	1,3	0,6	0,8	0,8	1,2
Cd	0,2	0,2	0	0,1	0,1

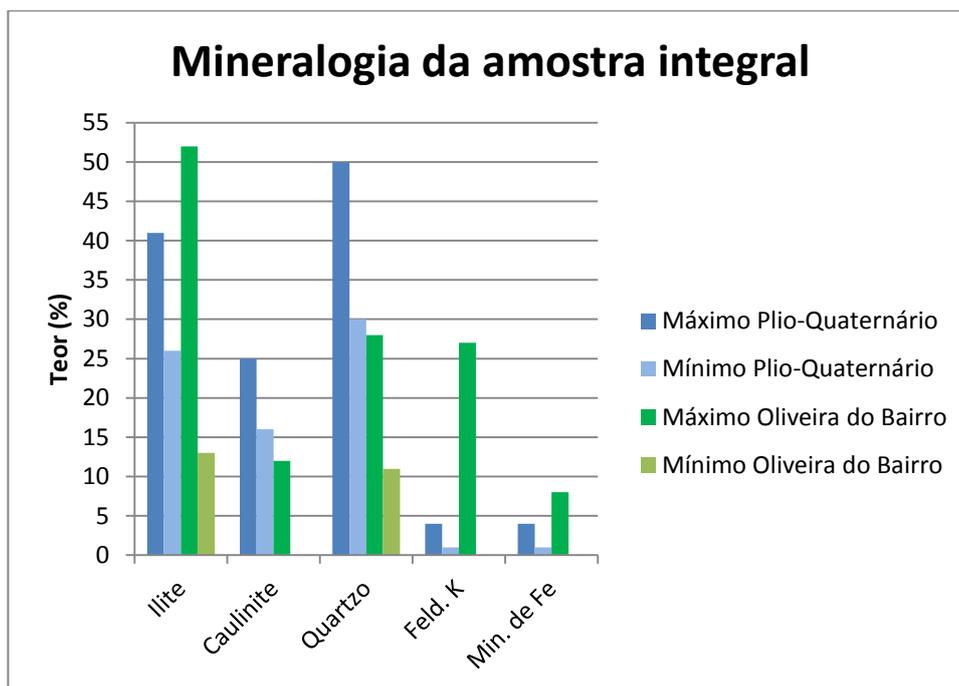


Figura 5.30: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos da mineralogia dos depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010)

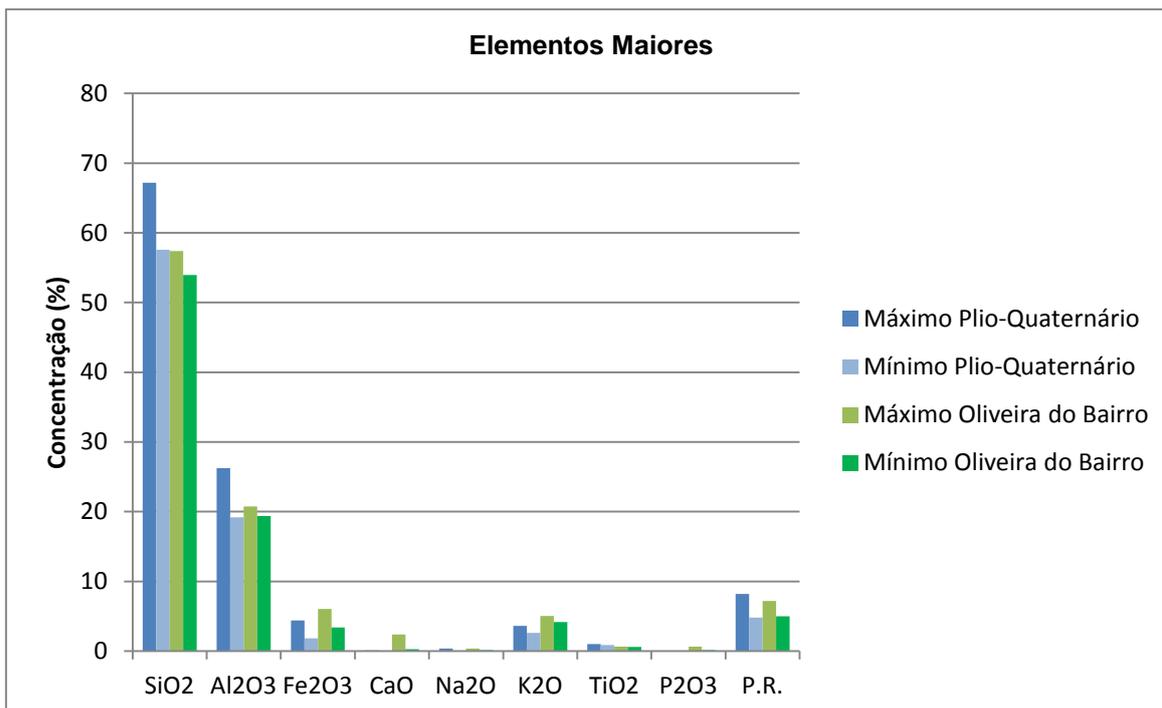


Figura 5.31: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos dos elementos maiores depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010)

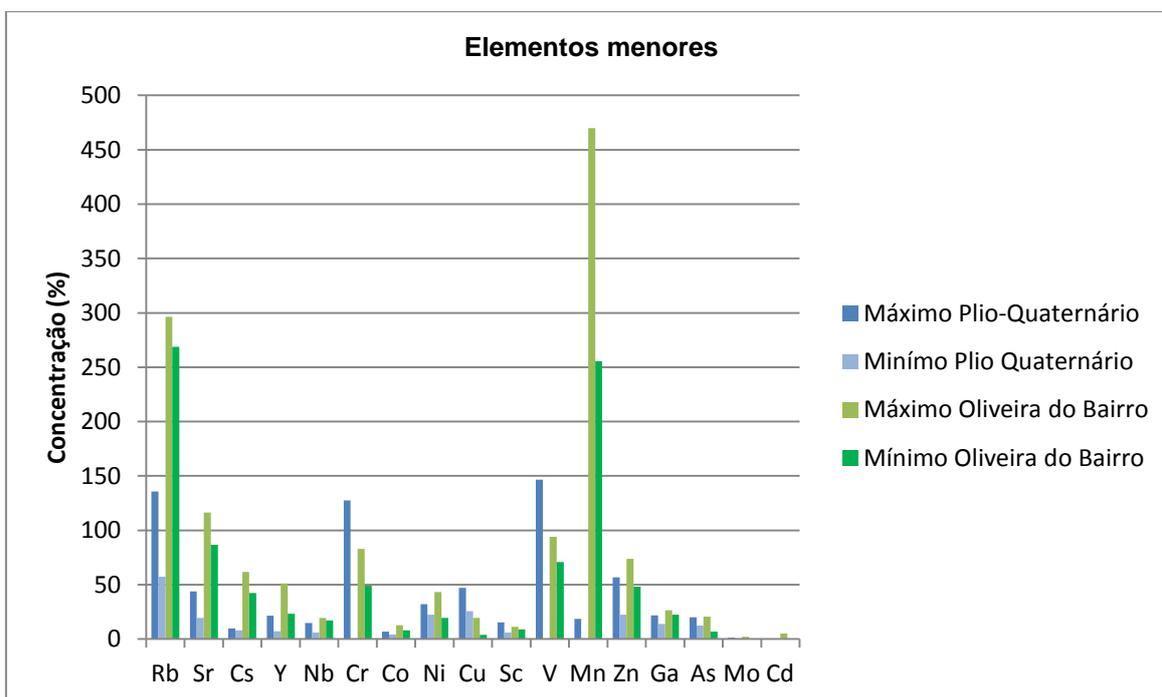


Figura 5.32: Gráfico de barras com os valores máximos e mínimos dos elementos menores dos depósitos de Oliveira do Bairro e dos depósitos estudados por Oliveira (2010)

6. CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6: Conclusões

Os barreiros de Oliveira do Bairro são constituídos por uma sequência areno-siltosa de cor avermelhada, com níveis intercalados siltítico-argilosos de espessura decimétrica a métrica vermelhos e cinzentas. Sobre esta sequência, acentam, por vezes, em descontinuidade, depósitos de material mais grosseiro (areias e cascalheiras mal consolidadas) de coloração amarela a castanha avermelhada.

As argilas dos barreiros de Oliveira do Bairro possuem uma granulometria no domínio dos siltitos a siltitos-arenosos, com a fracção fina dominante, sendo a percentagem de material $>350\ \mu\text{m}$ praticamente nula.

A mineralogia global destas argilas é predominantemente constituída por filossilicatos, onde a mica / ilite exibe teores superiores aos da caulinite, e quartzo. Como minerais acessórios foram identificados o feldspato potássico, o feldspato sódico a montmorilonite/ilite interstratificada 14\AA e a hematite, com a calcite a aparecer em quantidade residual.

Relativamente à mineralogia da fracção inferior a 2 micra, esta não difere muito da composição mineralógica integral, novamente com mica / ilite a ser a fase mineral dominante, representando em média 78% da componente argilosa. Como minerais acessórios, verifica-se a existência de interestratificados 14\AA , caulinite, quartzo e hematite, que não ocorrem, no entanto, em todas as amostras. Em algumas amostras identificou-se ainda montmorilonite e clorite (na amostra OB.2.2).

Nas análises térmicas efectuadas são visíveis três reacções endotérmicas principais, em que (a) a primeira ocorre a temperaturas inferiores a $100\ ^\circ\text{C}$ e é atribuída à evaporação de água higroscópica e zeolítica, com perdas de massa entre os 3% e os 5%; (b) a segunda, que ocorre entre os $498\ ^\circ\text{C}$ e os $564\ ^\circ\text{C}$, com perdas de massa entre 1% e 2%, que corresponderá a reacções de desidroxilação dos minerais argilosos; e (c) a última, que poderá ser explicada pela passagem do quartzo α a β , entre os $820\ ^\circ\text{C}$ e os $860\ ^\circ\text{C}$.

Os teores em óxidos dos principais elementos constituintes destas rochas estão directamente correlacionados com os teores mineralógicos obtidos, com valores de SiO_2 e da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente altos, e elevadas concentrações em Al_2O_3 , K_2O assim como de PR, reflectindo quantidades significativas de quartzo e a dominância de

mica / ilite nas amostras. Existe uma tendência para concentrações mais elevadas de Fe_2O_3 nas camadas de cor avermelhada, indicando a presença de óxidos e hidróxidos de ferro. Ao contrário do que seria de prever, os valores de MgO nas amostras estudadas são relativamente altos, o que sugere a presença de biotite, ainda que não tenha sido detetada na análise mineralógica. No geral, os três barreiros, manifestam um reduzido grau de diferenciação mineralógica.

As amostras apresentam valores baixos nos limites de consistência, o que se traduz em amostras com plasticidade baixa, excepto no caso das amostras do Barreiro 1 que estão as três no campo da alta plasticidade, caindo, contudo, duas das amostras do Barreiro 3 no campo dos materiais adequados à extrusão.

Quanto aos valores pH, as amostras apresentam valores definitivamente superiores aos valores típicos das argilas cerâmicas e que podem ser explicados pelas concentrações em feldspatos, não se excluindo a eventual contribuição de outros minerais.

Em seco, as amostras apresentam valores relativamente altos de retracção linear e baixos valores de resistência mecânica à flexão, aumentando pouco ou nada com as cozeduras a 850 °C e a 950 °C, sofrendo um incremento mais significativo após a cozedura a 1050 °C, enquanto que absorção de água tem um comportamento oposto, com os seus valores a diminuírem com o aumento da temperatura de cozedura..

Perante estas propriedades cerâmicas, assim como a coloração das amostras após as várias cozeduras, pode dizer-se que as amostras apresentam características que as encaminham para a utilização na indústria cerâmica de tijolos, telhas e afins, podendo-se no entanto lotear com outras argilas mais finos de modo a melhorar as suas propriedades.

Após a comparação dos resultados obtidos para as amostras estudadas neste trabalho com a estudadas por Oliveira (2010), é possível então afirmar com mais certezas de que estes barreiros se encontram localizados numa mancha do Triásico.

Relativamente a trabalhos futuros, existem várias ideias que serviriam para completar e complementar o trabalho já efectuado no âmbito desta tese.

- numa primeira fase seria importante efectuar um estudo mais pormenorizado dos barreiros desta zona de modo a se poderem estabelecer a colunas tipológicas de cada barreiro e tentar estender este estudo pelos restantes barreiros que não foram agora estudados, embora o grande e grave estado de abandono em que esta zona se encontra dificulte bastante as amostragens.

- posteriormente seria também interessante comparar os resultados obtidos para a zona de Oliveira do Bairro ao resto da Bacia do Cértima.

Uma outra investigação a concretizar seria ainda o estudo isotópico das amostras de modo a estabelecer melhor a proveniência dos sedimentos e a sua idade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARH centro, 2012. Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos Rios Vouga, Mondego e Lis integrados na Região Hidrográfica 4. Administração da Região Hidrográfica Centro.

Atterberg, A., 1911. Über die physikalische bodenuntersuchung und über die plastizität der tone. *International Mitteilgen Bodenkunde*, 1, 10-43.

Azevedo, M. T., 1982. *O sinclinal de Albufeira, evolução pós-Miocénica e reconstituição paleogeográfica*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 302 pp.

Bain, J.A., 1971. A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays. *Clay Minerals*, 9, 1-17.

Barbosa, B., 1981. Carta Geológica de Portugal – Folha 16-C (Vagos) e respectiva notícia explicativa. Serviços Geológicos de Portugal.

Barbosa, B. P. & Barra, A., 2000. Problemática da cartografia dos depósitos quaternários. *Actas Estudos do Quaternário*, APEQ, 15-20.

Barbosa, B. P. & Reis, R. P., 1996. Geometrias de enchimento, sistemas deposicionais e organização estratigráfica do Pliocénico continental da Bacia Terciária do Baixo Tejo (Portugal). *Com. Inst. Geol. Mineiro*, v. 82, pp. 51-86.

Barra, A.J.P., 1998. Cartografia geológica dos depósitos Mesocenozóicos do sector Pateira de Fermentelos – Anadia (Aveiro): dados preliminares. Relatório interno. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto.

Barra, A.; Oliveira, A.; Gomes, A.; Grade, J. & Barbosa, B., 2002. Significado tectónico dos depósitos pliocénicos e plio-pleistocénicos de Águeda-Anadia. *Ciências da Terra*, nº especial, C12-15.

Brindley, G. W., & Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral Society, Monograph 5: 495 pp.

Capão, A., 2001. Carta de foral de Oliveira do Bairro, 2ª edição corrigida e aumentada. Câmara Municipal de Oliveira do Bairro, Oliveira do Bairro, 229 pp.

Casagrande, A., 1932. Research on the Atterberg limits of soils. *Public Roads*, 13 (8): 121-136.

Cunha, P.P.; Barbosa, B.P. & Pena dos Reis, R., 1993. Synthesis of the Piacenzian onshore record, between the Aveiro and Setúbal parallels (Western Portuguese margin). *Ciências da Terra*, Universidade Nova de Lisboa, 12: 35-43.

Dinis, P. A. H. D. M., 2004. *Evolução Pliocénica e Quaternária do Vale do Cértima*. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 351 pp.

Dinis, P. & Soares, A.F., 2007a. Controlling factors on clay mineral assemblages: insights from facies analysis of Pliocene to Pleistocene coastal margin deposits, Western Portugal. *Geologica Acta*, V. 5, 2, 177-192.

Dinis, P. & Soares, A.F., 2007b. Stable and ultrastable heavy minerals of alluvial to nearshore marine sediments from Central Portugal: Facies related trends. *Sedimentary Geology*, pp. 1-20.

Enzweiler, J., Duarte, M.A.I., 2007. Geoquímica analítica. In *Prospecção Geoquímica, Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, Óleo e Gás*. Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq / CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro: 253-278.

Fernandes, M. M., 2006. Mecânica dos solos: conceitos e princípios fundamentais, vol. I. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto Edições, Porto: 91.

Ferraz, E.J.M.O., 2004. Caulinos de Alvarães: propriedades e aplicações cerâmicas. Dissertação Doutorado, Universidade de Aveiro, 392 pp.

Ferreira, R., 2007. Avaliação Hidroquímica E Da Qualidade Da Água Na Bacia Do Rio Cértima (Portugal). Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 128 pp.

Gippini, E., 1969. Contribution à l'étude des propriétés de moulage des argiles et des mélanges optimaux de matières premières. *L'Industrie Céramique*, 619: 423-435.

Gomes C.S.F., 1988. Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian (ed.), 457 pp.

Gomes, C., 2002. Argilas - Aplicações na Indústria. Aveiro, O Liberal Empresa de Artes Gráficas, 336p.

Grade, J. & Moura, C., 1977. As argilas do jazigo sedimentar de Aguada de Cima: Síntese dos resultados do seu estudo tecnológico aplicada à exploração. *Bol. Min., Lisboa*, 14 (2): 197- 207.

Grade, J. & Moura, C., 1980. Geologia, características e potencialidades do jazigo sedimentar de Aguada-de-Cima. *Actas Congresso 80*, Ordem dos Engenheiros: 1-22.

Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares A.F., Rey J., Terrinha, P., Callapez, P., Martins L. A., 2006. Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C., (eds): 317-368.

Lisboa, J.V.M.V.B., 2009. Matérias-primas da Plataforma do Mondego para Cerâmica. Dissertação de Doutorado, Universidade de Aveiro: 246 pp.

Mackenzie, R.C., 1957. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society, London, 456 p.

Mota, A.P., 2002. Oliveira do Bairro alma e memória, Câmara Municipal de Oliveira do Bairro, Oliveira do Bairro, 374 pp.

Oliveira, A., 2010. Estudo dos depósitos lutíticos da orla ocidental – Matérias-primas minerais. Dissertação de Doutoramento na Universidade de Aveiro, 263 pp.

Palain, C., 1976. Une série détritique terrigène, les "Grès de Silves" : Trias et Lias inférieur du Portugal. *Memória nº 25, Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, 377 pp.

Pimentel, N. L., 1997. O Terciário da Bacia do Sado. Sedimentologia e análise tectono-sedimentar. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 381 pp.

Ribeiro, S. H. M., 2012. Estimativa dos benefícios da melhoria na qualidade da água no Cértima. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 79 pp.

Ribeiro, A.; Antunes, M.T.; Ferreira, M.P.; Rocha, R.B.; Soares, A.F.; Zbyszewski, G.; Moitinho De Almeida, F.; Carvalho, D. & Monteiro, J.H., 1979. Introduction à la géologie générale du Portugal, *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, 114 pp.

Ribeiro, A.; Quesada, C. & Dallmeyer, R.D., 1990. Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Dallmeyer, R. D. & Martínez-García, E.; Eds, *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer Verlag, Berlin: 397-410.

Santos, P.S., 1975. *Tecnologia de Argilas*. Vol. 1-Fundamentos e Vol. 2-Aplicações. Ed. Edgar Blucher, Universidade de São Paulo, 795 pp.

Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Survey*. 391 pp.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 (3): 151-158.

Teixeira, C., Zbyszewski, G., 1976. Carta Geológica de Portugal – Folha 16-A (Aveiro) e respectiva notícia explicativa. *Serviços Geológicos de Portugal*.

Thorez, 1976. Practical identification of clay minerals. Ed. G. Lelotte, Belgique, 90 pp.

Vera, J.A (2004) – Geología de España. Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico y Minero de España, Salamanca, 884 pp.

Winkler, H.G.F. (1954). Bedeutung der Korngrossen-Verteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft*, 31/10: 337-343.

Wilson, R.C.L.; Hiscott, R.N.; Willis, M.G.; & Gradstein, F.M., 1989. The Lusitanian Basin of west-central Portugal: Mesozoic and Tertiary tectonic, stratigraphic and subsidence history. In Tankard, A.J., and Balkwill, H.R. - *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic Margins*. *AAPG Mem.*, 46: 341-361.

Worrall, W. E., 1982. Ceramic raw materials. Second revised edition, Institute of Ceramics Textbook Series, 111 pp.