



**Fábio José Ferraz  
Simões**

**Valorização de resíduos mineiros em materiais de  
construção**





**Fábio José Ferraz  
Simões**

**Valorização de resíduos mineiros em materiais de  
construção**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Helena Maria da Costa Paiva, Investigadora Pós-Doutorada no CICECO - Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho à minha família, e aos amigos pela inspiração que sempre me deram.



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa**  
Professora Associada da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas**  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Doutora Helena Maria da Costa Paiva**  
Bolsista de Pós-Doutoramento CICECO - Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Quando se olha para o término de uma etapa, pensa-se nas pessoas que ajudaram diretamente, ou indirectamente, na realização deste sonho. Deste modo, agradeço:

Primeiramente ao orientador, Doutor Victor Ferreira, pela motivação e disponibilidade e ensinamentos na elaboração do trabalho desenvolvido.

Em segundo lugar à coorientadora, Doutora Helena Paiva, pela sua disponibilidade, motivação, acompanhamento e ensinamentos na realização do trabalho efetuado.

Ao departamento de Engenharia Civil, de Engenharia de Materiais e Cerâmica pelos meios disponibilizados e pela ajuda disponibilizada pelos seus técnicos, como a engenheira Maria Carlos, o Sr. Vítor Rodrigues e a engenheira Célia Miranda.

Ao doutor Pedro Mantas, pela motivação e sensibilização do sentido crítico ao longo do trabalho desenvolvido.

Ao António Girão, pela ajuda nas batalhas vencidas, pela transmissão de tranquilidade durante as batalhas com resultados menos favoráveis, e a sua disponibilidade durante estes anos de conhecimento.

A todos aqueles com quem tive o prazer de partilhar estes cinco anos em Aveiro, a todos os que passaram no “DEC”, alunos, professores e funcionários, especialmente a Eliana, Cláudia, Guillaume, José, Pedro, Francisco, Joana, pelo apoio dado e pelos momentos que passamos juntos.

Por fim, e não menos importante, aos meus pais e à minha irmã, por acreditarem, apoiarem, investirem, lutarem durante estes anos todos, onde este momento é o culminar “da cereja em cima do bolo”.

Obrigado a todos!



**palavras-chave**

Resíduos Mineiros; Valorização; Tijolos; Agregados Leves; Materiais de Construção

**resumo**

Ao longo das últimas décadas, a sociedade começou a mudar e a tornar-se sensível às questões da sustentabilidade e aos problemas ambientais devido, por exemplo, à produção de resíduos resultantes da indústria extrativa. Deste modo, surge a necessidade de procurar soluções de valorização, onde exista incorporação de resíduos para substituir matérias-primas não renováveis.

O presente trabalho visou o estudo da incorporação de resíduos mineiros em materiais de construção. Inicialmente, começou-se pela caracterização composicional e granulométrica das matérias-primas para, de seguida, desenvolveram-se formulações incorporando resíduos em duas áreas diferentes. Estudou-se, na área da cerâmica estrutural, a incorporação em pastas de tijolos e, na segunda área, a incorporação em formulações de agregados leves argilosos. Na área da cerâmica estrutural avaliaram-se propriedades físicas como a massa volúmica, a absorção de água, a porosidade e a retração verde-seco e verde-cozido. Além disso, verificaram-se as propriedades mecânicas resultantes como, por exemplo, a resistência à flexão de modo a avaliar a taxa de incorporação e o efeito sobre a temperatura de cozedura e a qualidade do produto final. Por outro lado, nos agregados leves, avaliaram-se propriedades como a massa volúmica e a absorção de água para perceber se haveria viabilidade para o uso destes resíduos nestes produtos.

Por fim, avaliou-se a viabilidade técnica da solução desenvolvida tendo também em consideração, no caso dos tijolos, a formação de coração negro, os teores totais de sais solúveis e a composição química e mineralógica das formulações desenvolvidas. Os resíduos mineiros foram incorporados com sucesso nos cerâmicos de construção (tijolo, telha) resultando em produtos de elevada resistência; A taxa de incorporação máxima é limitada pelo teor de sulfatos e sua decomposição, devido à limitação das emissões no processo.



**keywords**

Mining wastes, Valorization; Bricks; Lightweight aggregates; Building Materials

**abstract**

Over the last decades, society has begun to change and become sensitive to issues of sustainability and environmental problems due, for example, to the production of waste from the extractive industry. In this way, a strong need arises to look for solutions of valorization, where there is incorporation of residues to substitute nonrenewable natural raw materials.

The present work aimed to study the incorporation of mining wastes (mine tailings) in construction materials. Initially, compositional and granulometric characterization of raw materials and wastes were performed and then formulations were developed incorporating residues in two different areas. First, a study was conducted in the area of structural ceramics involving the wastes incorporation in bricks and, secondly, the incorporation in formulations of lightweight clay aggregates was attempted. In the area of structural ceramics, physical properties such as density, water absorption, porosity and green-dry and green-fired shrinkage were evaluated. In addition, the resulting mechanical properties, such as bending strength, was measured to assess the rate of incorporation and the effect on the firing temperature and on the quality of the final product. On the other hand, in lightweight aggregates, properties such as density and water absorption were evaluated to observe if it is feasible to use these residues in this kind of products.

Finally, the technical feasibility of the developed solution was also evaluated, considering in the case of bricks, the black heart formation, the total soluble salts content and the chemical and mineralogical composition of the developed formulations. Mineral residues were successfully incorporated into building ceramics (brick or tile) resulting in high strength products; The maximum incorporation rate is limited by the sulphates content as well as by its decomposition due to the emissions limitation in the process.



# Índice

Índice de Figuras .....	II
Índice de Tabelas .....	IV
Nomenclatura.....	VII
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Motivação .....	3
1.3. Objetivos.....	3
1.4. Organização da dissertação.....	3
2. Estado da Arte .....	7
2.1. Atividade extrativa e os seus resíduos .....	7
2.1.1. Atividade extrativa .....	7
2.1.2. Resíduos de minas .....	8
2.1.2.1. Composição dos Resíduos Mineiros .....	9
2.1.2.2. Problemas Associados aos Resíduos.....	11
2.2. Materiais cerâmicos para construção .....	14
2.2.1. Tijolos e Telhas .....	18
2.2.2. Agregados Leves de Base Cerâmica .....	32
2.3. Soluções de valorização de resíduos em materiais de construção .....	37
2.3.1. Valorização em materiais de construção .....	38
2.3.1.1. Geopolímeros .....	38
2.3.1.2. Materiais cimentícios .....	41
2.3.2. Valorização em materiais cerâmicos .....	45
2.3.2.1. Tijolos.....	47
2.3.2.2. Agregados Leves .....	54
3. Metodologia Experimental .....	59
3.1. Introdução .....	59
3.2. Caracterização das matérias-primas.....	59
3.2.1. Caracterização granulométrica .....	60
3.2.2. Caracterização composicional .....	63
3.3. Caracterização das formulações desenvolvidas .....	70

3.3.1.	Cerâmica estrutural .....	70
3.3.2.	Agregados leves .....	80
4.	Apresentação e Discussão de Resultados .....	85
4.1.	Efeito da incorporação dos resíduos em cerâmicos de construção.....	85
4.1.1.	Limite de plasticidade e humidade de extrusão .....	85
4.1.2.	Avaliação da secagem e cozedura dos cerâmicos .....	86
4.1.3.	Avaliação da viabilidade e de aspetos ambientais na produção de cerâmicos..	96
4.2.	Efeito da incorporação dos resíduos em agregados leves.....	100
5.	Conclusões e Desenvolvimento Futuro.....	107
	Referências Bibliográficas .....	111

## Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema do funcionamento da economia: a) circular [Leitão, (2015)]; b) linear [Bue, (2015)]. .....	2
Figura 2 - Terminologia básica da mineração numa mina a céu aberto [(Coil <i>et al.</i> , (2014)]. .....	7
Figura 3 - Tijolos cerâmicos do tipo LD [EN 771-1, (2011)]. .....	19
Figura 4 - Tijolos cerâmicos do tipo HD [EN 771-1, (2011)]. .....	19
Figura 5 - Representação da produção de telhas prensadas [Europeia <i>et al.</i> , (2006)].....	23
Figura 6 - Modelo de produção de tijolos extrudidos durante o fabrico de tijolos de alvenaria [Europeia <i>et al.</i> , (2006)]. .....	23
Figura 7 - Fluxograma do processo de fabrico [Bogas, (2013)]. .....	24
Figura 8 - Formatos correntes de tijolo furado [Bogas, (2013) ]. .....	25
Figura 9 - Formato das telhas comercializadas em Portugal [Apicer e CTCV, (2003)]. ....	30
Figura 10 - Processo de produção da argila expandida [Reis, (2011)]. .....	33
Figura 11 - Etapas de preparação da matéria-prima segundo os três processos referidos anteriormente [Silva, (2007)]. .....	35
Figura 12 - Resistência à compressão e absorção de água vs a temperatura de cozedura [cit. por Torgal e Jalali, (2010)]. .....	48



Figura 13 - Representação da temperatura e do tempo para realizar a queima dos tijolos refratários [Zanini <i>et al.</i> , (2014)].	51
Figura 14 - Processo de produção dos tijolos com carvão e a respetiva caracterização [Taha <i>et al.</i> , (2016c)].	52
Figura 15 - Processo adotado para a produção de tijolos [Marques e Vieira, (2012)].	53
Figura 16 - Aspeto das matérias-primas: a) areia; b) argila vermelha; c) argila amarela e d) resíduo.	60
Figura 17 - Equipamento de peneiração e série de peneiros utilizada.	60
Figura 18 - Curva granulométrica da areia.	61
Figura 19 - Esquema de funcionamento de um analisador por difração laser [Ledo, (2016)].	61
Figura 20 - Distribuição granulométrica da argila amarela.	62
Figura 21- Distribuição granulométrica da argila vermelha.	62
Figura 22 - Distribuição granulométrica do resíduo.	63
Figura 23 - Esquema de um espectrómetro de raios X [Ledo, (2016)].	64
Figura 24 - Esquema de um difratómetro de fonte linear e os seus componentes principais [Ledo, (2016)].	66
Figura 25 - Difractograma referente à argila vermelha. Legenda: Q - Quartzo; I - Ilite.	67
Figura 26 - Difractograma referente à argila amarela. Legenda: Q - Quartzo; M - Moscovite; C - Caulinite.	67
Figura 27 - Difractograma referente ao resíduo da mina. Legenda: Q-Quartzo; P- Pirite; S - Espinela; C - Clorite.	68
Figura 28 - Análise térmica diferencial e gravimétrica do resíduo mineiro.	69
Figura 29 - Identificação das matérias-primas e seu estado de homogeneidade: a) argila amarela; b) argila vermelha; c) areia e d) resíduo.	70
Figura 30 - Etapas até obtenção dos rolinhos: a) matérias-primas pesadas; b) composição homogeneizada; c) pasta preparada e d) produto final.	72
Figura 31 - Diferentes pesagens: a) equipamento de medição; b) pesagem das diferentes matérias-primas e c) pesagem da cápsula vazia.	72
Figura 32 - Diferentes rolos ao longo do tempo: a) rolos húmidos; b) pesagem dos rolos húmidos; c) rolos secos e d) pesagem dos rolos secos.	73

Figura 33 - Diferença entre pastas durante a medição da humidade de extrusão: a) pasta húmida e b) pasta seca.....	73
Figura 34 - Extrusora utilizada e as tábuas goivadas. ....	75
Figura 35 - Equipamento de ensaio da resistência à flexão: a) antes da rotura e b) após a rotura. ....	78
Figura 36 - a) balão de Erlenmeyer e proveta graduada; b) balança; c) agitador e d) condutivímetro elétrico. ....	79
Figura 37 - Inchamentos e deformações ocorridas durante a cozedura em cerâmicos estruturais. ....	80
Figura 38 - Granulador: a) vista geral do aparelho e b) tambor do granulador.....	81
Figura 39 - Variação da retração verde-seco das pastas em estudo. ....	87
Figura 40 - Diferentes estados dos provetes: a) estado verde e b) estado seco.....	87
Figura 41 - Perda de massa em função da temperatura de cozedura.....	89
Figura 42 - Variação: a) resistência à flexão e b) retração seco-cozido, para as diferentes pastas com o aumento da temperatura de cozedura. ....	90
Figura 43 - Variação: a) absorção de água e b) porosidade aparente para as diferentes pastas vs diferentes temperaturas de cozedura. ....	92
Figura 44 - Variação dos valores da massa volúmica dos provetes secos em estudo em função da temperatura de cozedura. ....	93
Figura 45 - Cores da pasta antes e depois da cozedura e o pormenor do inchamento. ....	95
Figura 46 - Identificação do coração negro.....	97
Figura 47 - Apresentação da destruição dos agregados cozidos com serrim. ....	102

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Identificação da composição química de diferentes mine <i>tailings</i> [(Liu <i>et al.</i> , (2016b), Ahmari e Zhang, (2013), Zheng <i>et al.</i> , (2016), Kiventera <i>et al.</i> , (2016), Taha <i>et al.</i> , (2016a), Taha <i>et al.</i> , (2016c) , Kim <i>et al.</i> , (2016), Shettima <i>et al.</i> , (2016), Peng <i>et al.</i> , (2014), Pacheco-Torgal <i>et al.</i> , (2008)]......	12
Tabela 2 - Conjunto de princípios que deve estar na base da gestão de resíduos [Adiansyah <i>et al.</i> , (2015)]......	14

---

Tabela 3 - Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua estrutura interna [Bogas, (2013)].	16
Tabela 4 - Valores característicos de pastas cerâmicas que originam tijolos, abobadilha e telha [Lisboa <i>et al.</i> , (2015)].	16
Tabela 5 - Resumos das transformações físicas-químicas e a sua temperatura de ocorrência durante a cozedura de pastas cerâmicas tradicionais [Torres, (2007)].	17
Tabela 6 - Características do material cerâmico [Dias, (2009)].	24
Tabela 7 - Características dos tijolos cerâmicos [Dias, (2009)].	25
Tabela 8 - Dimensões típicas dos tijolos [Dias, (2009)].	25
Tabela 9 - Normas e as tolerâncias previstas na NP EN 771-1 [Dias, (2002)].	27
Tabela 10 - Enquadramento das tolerâncias e características [Dias, (2002)].	28
Tabela 11 - Valores limite para o teor em sais solúveis [Dias, (2002)].	28
Tabela 12 - Tolerâncias para dimensões típicas de tijolos, de acordo com NP 834 [Dias, (2002)].	29
Tabela 13 - Dimensões limite para tijolos típicos de acordo com uma tolerância T1 [Dias, (2009)].	29
Tabela 14 - Características das telhas comercializadas em Portugal [Apicer e CTCV, (2003)].	31
Tabela 15 - Característica a verificar e a respetiva norma que permite a sua verificação [UM, (2011)].	32
Tabela 16 - Exemplos de aditivos e agentes auxiliares que favorecem a dilatação [Europeia <i>et al.</i> , (2006)].	34
Tabela 17 – Características dos agregados leves de argila expandida [Pinto, (2005)].	36
Tabela 18 - Característica e respetiva norma que serve de base para o seu cálculo [Weber, (2011)].	37
Tabela 19 - Resultados do FRX para os elementos maiores presente no resíduo.	64
Tabela 20 - Resultados do FRX para os elementos menores presente no resíduo.	65
Tabela 21 - Identificação das composições e respetiva constituição.	71
Tabela 22 - Composições utilizadas nos agregados leves.	81
Tabela 23 - Limite de plasticidade obtido para as cinco composições.	85
Tabela 24 - Humidade de extrusão obtida para as quatro composições.	86
Tabela 25 - Valores da retração verde-seco e seco-cozido.	87

---

Tabela 26 - Variação da massa após a cozedura. ....	88
Tabela 27 - Resistência à flexão para as diferentes temperaturas de cozedura.....	89
Tabela 28 - Valor da absorção de água para as diferentes temperaturas de cozedura. ....	91
Tabela 29 - Valores da porosidade aparente para as diferentes temperaturas de cozedura.	91
Tabela 30 - Massa volúmica dos provetes para as diferentes temperaturas de cozedura....	92
Tabela 31 - Classificação dos provetes segundo a NP EN 771-1, a partir da massa volúmica.....	96
Tabela 32 - Resultados obtidos na determinação o teor total de sais solúveis.....	96
Tabela 33 - Presença de coração negro nas pastas. ....	97
Tabela 34 - Elementos maiores das pastas 0, 10 e 20% de MT determinados por FRX. ...	98
Tabela 35 - Elementos menores das pastas 0, 10 e 20% de MT determinado por FRX. ....	98
Tabela 36 - Identificação dos compostos na pasta padrão. ....	99
Tabela 37 - Identificação dos compostos na pasta com 10% de resíduo. ....	99
Tabela 38 - Identificação dos compostos na pasta com 20% de resíduo. ....	100
Tabela 39 - Massa volúmica seca dos agregados e absorção de água para agregados cozidos a 1200°C e 1h de patamar.....	101
Tabela 40 - Massa volúmica seca dos agregados e absorção de água para agregados cozidos a 1150°C e 2h de patamar.....	101
Tabela 41 - Massa volúmica e absorção de água para LECA M 4 a 12 e Argex Flora. ...	103

## Nomenclatura

RMF<sub>seco</sub> - Resistência mecânica à flexão do material seco

Ret<sub>v/s</sub> - Retração verde-seco

RMF<sub>cozido</sub> - Resistência mecânica à flexão do material cozido

Ret<sub>tot</sub> - Retração total

Abs. Água - Absorção de água

DRX - Difração de raios X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

SEM - Microscopia Eletrônica por Varrimento

EDS - Espectrometria de raios X

ICP-MS - Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo

TC - Tomografia Computorizada de raios X

MIP - Porosímetria por Intrusão de Mercúrio

FESEM - Microscopia Eletrônica de Varrimento com Emissão de Campo

DLS - Espalhamento Dinâmico da Luz

DTA/TG - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

AAS - Espectrofotometria de Absorção Atômica

W - Limite de Plasticidade

HE - Humidade de extrusão em %

PM - Perda de massa em %

RVS - Retração verde-seco em %

RSC - Retração seco-cozido em %

RF - Resistência à flexão em MPa

%AA - Absorção de água em %

PA - Porosidade aparente em %

$\rho_{rd}$  - Massa volúmica das partículas secas em g/cm<sup>3</sup>



*Capítulo 1*

---

*Introdução*





## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento

A mudança de pensamentos e de estratégias, relativamente aos recursos, aos resíduos e à produção de uma economia mais verde, obrigam a sociedade a refletir acerca do desenvolvimento sustentável. Assim surge o relatório Brundtland (Nações Unidas, 1987) com a seguinte definição de desenvolvimento sustentável: “*Permitir satisfazer as necessidades do presente sem comprometer as possibilidades das gerações futuras a satisfazerem as suas*”. Trata-se de um pensamento que deve estar nas soluções que são adotadas atualmente e que têm influência no futuro.

Durante muito tempo, a sociedade praticou o conceito de economia linear, ou seja, a população mundial continuava a aumentar, as matérias-primas extraídas e processadas em produtos finais para no fim de vida serem, como os resíduos gerados, depositados em aterros, com pouca ou nenhuma preocupação em utilizá-los de novo como matérias-primas. Como resultado, os problemas ambientais aumentaram e as fontes geradoras dessas matérias-primas diminuíram até à exaustão. A comunidade não se preocupava com os locais e quantidades de resíduos produzidos, bem como com garantir os recursos para a geração seguinte. O conceito de sustentabilidade não estava, portanto, assegurado.

Com o aparecimento de diversas conferências (desde a do Rio’1992) entre diferentes entidades ou países, surge o conceito de economia circular, ou seja, um conceito que olha para o resíduo como uma matéria-prima alternativa. Em síntese, introduz-se o conceito de se dever reduzir, reutilizar, recuperar, reciclar os resíduos e materiais, de modo a diminuir a exploração de recursos naturais, bem como os custos de produção, aumentando a criação de emprego e reduzindo os problemas ambientais, tal como o efeito de estufa.

Na transição/mudança do tipo de economia linear para circular, surge a necessidade de se desenvolverem produtos mais sustentáveis e a obrigação de procurar novas formas de fabricar produtos, onde estes incorporem matérias que não são aproveitadas por outras indústrias, como por exemplo, no fabrico de materiais de construção com utilização de rejeitos de minas (*mine tailings*) ou outros, como matéria-prima [Taha *et al.*, (2016c)].

As diferentes indústrias extrativas produzem diferentes matérias-primas, consequentemente, os rejeitos apresentam diferentes composições químicas e mineralógicas [Falagán, *et al.*, (2016)]. Assim, deve estudar-se caso a caso a forma de

incorporá-los, como matéria-prima alternativa de forma a valorizá-los e aumentar o seu valor económico. O aterro deve funcionar como último meio disponível.

No caso da indústria mineira, os rejeitos apresentam problemas para quem produz, devido ao ciclo de funcionamento da mina, ou seja, quando os aterros atingem a cota máxima de armazenamento, a mina tem que parar a sua exploração, para tratar os resíduos e procurar novas soluções para a reabertura de novos espaços de deposição. No entanto, a ocupação de grandes áreas de aterros requer um custo elevado para a sua construção e manutenção o que pode provocar problemas ambientais [Ahmari e Zhang, (2013)]. Uma maneira de resolver este problema será a utilização de pastas de preenchimento dos espaços interiores das minas, que contenham os resíduos e não provoquem problemas ambientais, como a libertação de metais pesados que leva à contaminação da água subterrânea. A utilização desta pasta pode reduzir entre 50%-60% os resíduos armazenados à superfície [Khaldoun *et al.*, (2015)].

O decreto-lei n.º 73/2011 define os conceitos de resíduo, prevenção, reutilização, preparação para a reutilização, tratamento e reciclagem e a distinção entre os conceitos de valorização e eliminação de resíduos. Até ao ano de 2020 aplicam-se metas de preparação para reutilização, reciclagem e outras formas de valorização material de resíduos [APA, (2016)].



Figura 1 - Esquema do funcionamento da economia: a) circular [Leitão, (2015)]; b) linear [Bue, (2015)].

## **1.2. Motivação**

A sociedade começou a preocupar-se com a degradação do meio ambiente, devido à diminuição de jazidas de matérias-primas não renováveis e aos problemas ambientais relacionados com as explorações.

Quando se junta o desenvolvimento tecnológico à exploração de recursos naturais e se tornam fenómenos incontrollados, podem surgir desequilíbrios ecológicos que provocam consequências desconhecidas. Por isso, atualmente surge a necessidade de reduzir os resíduos comuns, mas também os resíduos industriais resultantes do desenvolvimento da civilização existente. Então, surge a ótica da incorporação de resíduos industriais, por exemplo, nos produtos cerâmicos porque se torna uma solução interessante ao nível ambiental, uma vez que se evita a utilização de aterros e se reduz o uso de recursos naturais. Mas, também ao nível económico, traz vantagens porque se reduzem os custos globais das matérias-primas, bem como os custos de transporte e de deposição em aterro [Costa *et al.*, (2002)].

Neste trabalho, escolheu-se a valorização de resíduos mineiros em materiais de construção, nomeadamente em materiais cerâmicos, porque estes permitem a inertização de elementos potencialmente tóxicos, pois a altas temperaturas ocorrem reações benéficas com a matriz cerâmica.

## **1.3. Objetivos**

Este trabalho tem por objetivo estudar e desenvolver soluções de valorização de resíduos mineiros (*mine tailings*) em materiais de construção, nomeadamente, em cerâmicos. Analisam-se primeiro os resíduos de forma a determinar a sua composição química e mineralógica, para que se possa estudar a melhor forma de incorporação. Identificam-se também os problemas que podem surgir através da adição dos mesmos, quer pelo estudo do efeito da incorporação em cerâmicos, quer no seu processamento como produto final. Finalmente, efetua-se uma análise da viabilidade da solução otimizada da valorização destes resíduos.

## **1.4. Organização da dissertação**

A presente dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos.

No Capítulo 1, faz-se um breve enquadramento sobre o tema, no qual se procura explicar a importância da valorização de resíduos de minas. Além desse enquadramento, aborda-se os objetivos e a motivação sobre a dissertação, bem como a sua estrutura.

No Capítulo 2, é efetuado um estado da arte e apresentam-se os seguintes conceitos: “Atividade Extrativa e os seus Resíduos”, “Materiais Cerâmicos” e “Soluções de Valorização de Resíduos em Materiais de Construção”. Inicialmente, aborda-se a atividade extrativa, depois, passa-se para os resíduos, onde se aborda a sua composição e os problemas associados. Feita essa descrição, passa-se para a descrição de aspetos do processamento dos materiais cerâmicos, nomeadamente, os tijolos e os agregados leves. Por fim, aborda-se os contributos das diferentes soluções de valorização em geopolímeros, em materiais cimentícios e em materiais cerâmicos.

No Capítulo 3, apresenta-se a metodologia experimental adotada. Começa-se pela caracterização das matérias-primas e dos *mine tailings*. Feita essa caracterização, passa-se para a caracterização das misturas em tijolos e em agregados leves.

No Capítulo 4 discutem-se os resultados, nomeadamente, o efeito da incorporação dos resíduos no processo e nos produtos cerâmicos, avaliando a taxa de incorporação máxima de resíduos em substituição do barro amarelo para, depois, se passar para a caracterização do produto final, através das propriedades.

Por fim, o Capítulo 5 é dedicado à apresentação das conclusões, onde se faz uma síntese dos principais assuntos abordados e desenvolvidos ao longo desta dissertação. Nesta sessão, são também sugeridos alguns desenvolvimentos futuros possíveis, relacionados com o tema da valorização de resíduos em materiais cerâmicos.

## *Capítulo 2*

---

### *Estado da Arte*



## 2. Estado da Arte

### 2.1. Atividade extrativa e os seus resíduos

#### 2.1.1. Atividade extrativa

A atividade extrativa pode funcionar a céu aberto ou numa exploração subterrânea. No primeiro tipo, antes da exploração do minério, ocorre a desmatagem, a desarborização e a decapagem [Moreira *et al.*, (2011)], que apresentam os seguintes materiais [NDM, (2005)] como se pode ver na Figura 2:

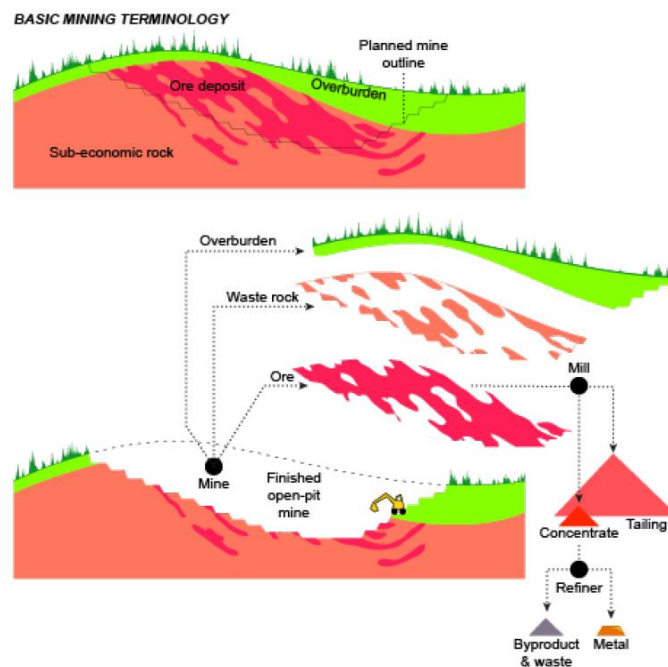


Figura 2 - Terminologia básica da mineração numa mina a céu aberto [(Coil *et al.*, (2014)].

- Ganga (*overburden*) - este material é constituído pelo solo, cascalho e outros materiais soltos que cobrem a superfície da mina. Normalmente, é utilizado como material de construção, ou então é armazenado num local e, no final, será utilizado para recuperar a paisagem.
- Resíduos da rocha (*waste rock*) - é um material sólido removido de uma mina a céu aberto que não apresenta grandes concentrações de minério e poderá ser utilizado

nas estradas das minas, se não forem reativos com a água e ar, porque podem contaminar o solo e a água subterrânea.

- Minério (*ore*) - é um material sólido, com altas concentrações de minério e, quando é processado, gera o minério (*mineral concentrate*) e resíduos (*tailings*).

Na exploração subterrânea, começa-se pela abertura de poços ou rampas que dão acesso à mina. De seguida, passa-se para a desagregação da rocha, designado pelo método de desmonte. Posteriormente, o material é transportado até à lavaria [Cavadas, (2012)]. Na lavaria começa-se pelo processo de esmagamento, onde os blocos de pedra são esmagados até terem uma dimensão pretendida, para entrarem no equipamento de moagem. Passa-se para a moagem do material, onde é triturado até ao tamanho ideal, para extração do minério. Por isso, realiza-se um exame mineralógico, para identificar o método de extração mais vantajoso e ainda se analisam os minerais que podem apresentar interesse económico na sua extração, bem como o tipo e a quantidade mínima de reagentes para separar o concentrado.

Feito o exame mineralógico, passa-se para o processo de concentração, onde é extraído o produto económico. Esta fase pode ser feita por separação, por gravidade ou magnética, mas o método mais utilizado é da flutuação, onde são introduzidos os reagentes químicos, para começar o processamento mineral. Mas, existem dois processos que precedem, ou complementam, o processo de concentração (a lixiviação e o aquecimento). Durante a lixiviação, ocorre a libertação dos minerais por contacto direto com um solvente, que pode ser uma solução forte, alcalina ou ácida.

Terminado o processo de extração, aparecem os rejeitados. Estes, podem aparecer na forma de lamas ou então num resíduo espessado, onde é retirada a água das lamas por um processo mecânico ou, ainda, pode ser feita uma filtragem [Costa, (2014)]. Durante a abertura da mina, aparece um material designado por escombros que corresponde à rocha envolvente do jazigo e que foi retirada para a instalação da infra-estrutura [Oliveira, (2012)].

### **2.1.2. Resíduos de minas**

Os recursos minerais são explorados para extrair metais, minérios ou outros produtos, através do processo de mineração mas, a exploração produz um conjunto de resíduos, designados por *mine tailings* [Argane *et al.*, (2015)].



Os *mine tailings* resultam das operações de mineração e são a maior quantidade de material produzido sem utilidade aparente. Quando são produzidos, são transportados em forma de lama e são armazenados em grandes áreas de terras, onde se formam barragens para armazená-las. Estas estruturas apresentam uma construção e manutenção caras e podem trazer problemas ambientais [Ahmari e Zhang, (2013)].

Segundo alguns autores [Kiventera *et al.*, (2016)], a cada ano que passa, a indústria mineira produz maiores quantidades de resíduos de minérios. Normalmente, apresentam-se na forma sólida e como um material de desperdício. Quando o material for extraído da mina e entrar no processo de benefício do minério, também se geram estes *mine tailings* que são sobras e são depositadas sob a forma de lamas em locais próprios, que requerem uma manutenção cuidadosa, bem como locais específicos e grandes áreas de ocupação.

Olhando para as matérias obtidas entre os *mine tailings* e os minérios, existe uma enorme discrepância entre a produção destes elementos. Por exemplo, para obter 1 ton de tungsténio forma-se 9 ton de *mine tailings* que são depositados em locais próprios, como lagos ou aterros. Estes locais não têm interesse, nem valor económico [Peng *et al.*, (2014)].

Quando o material em bruto é extraído do jazigo e entra em processo de mineração, produz dois tipos de materiais, os económicos e os não económicos. Os não económicos são os *mine tailings* e resultam como desperdício para obter o material económico, mas apresentam pequenas quantidades de minerais ou metais ou elementos químicos, com valor económico e água. Ao nível da produção, os *mine tailings* gerados pelas minas podem apresentar o mesmo volume de matéria-prima processada, ou seja, uma mina de cobre, produz 200 000 ton de minério de cobre, por dia. No final, terá a mesma quantidade de resíduos produzidos. Assim, algumas indústrias mostram que o volume de resíduos gerados corresponde a 97%-99% do material extraído da mina, ou seja, a indústria mineira produz 1% a 3% de minério a partir do material extraído [Adiansyah *et al.*, (2015)].

### **2.1.2.1. Composição dos Resíduos Mineiros**

A composição dos resíduos depende da composição mineralógica do minério extraído, bem como dos processos químicos e físicos usados para a extração do produto económico. Por isso, as diferentes indústrias que extraem o mesmo material, podem produzir rejeitos com composições mineralógicas diferentes e consequentemente as características físicas e químicas serão diferentes [Ritcey, (2005)].

Segundo Costa [Costa, (2014)] uma classificação possível passa pela análise da quantidade de sólidos presentes no resíduo. Assim, existem quatro designações diferentes, consoante a percentagem de sólidos:

- Lamas - a massa sólida varia entre 30% e 50%.
- Rejeitados espessados - a quantidade de sólidos varia entre 50% e 70%.
- Pasta - o volume de sólidos varia entre 70% e 75%.
- Filtrados - apresenta uma massa superior a 75%.

De acordo com Coqueia [Coqueia, (2014)], os resíduos granulares apresentam uma granulometria acima de 0,074 mm. Se, pelo contrário, apresentarem uma granulometria fina, são designados por lamas.

Segundo alguns autores [Falagán *et al.*, (2016)], a composição de resíduos depende do método de mineração escolhido pela empresa, bem como do tipo de composição química e física do material explorado. Quando o processo de flutuação não consegue ter uma eficiência de 100%, os resíduos podem conter um conjunto de metais de transição em elevadas concentrações, nomeadamente o ferro, o cobre, o níquel e o zinco, mas aparecem, ocasionalmente, metais preciosos, como por exemplo o ouro e a prata.

Nos jazigos de sulfuretos de ferro, existem muitos metais que podem ser explorados: cobre, chumbo, zinco e ouro. No entanto, a exploração dos metais produz, principalmente, resíduos de sulfuretos de ferro que podem estar na forma de minerais como a pirite, ( $\text{FeS}_2$ ), a arsenopirite, ( $\text{FeAsS}$ ), e a pirrotite, ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Além disso, podem conter elementos químicos tóxicos, como o cobre, o zinco e o arsénio [Kiventera *et al.*, (2016)].

Os resíduos resultantes da exploração do tungsténio apresentam, na sua globalidade,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Peng *et al.*, (2014)]. Os rejeitos de chumbo e zinco contêm principalmente minerais de sulfuretos e metais pesados, nomeadamente chumbo, zinco, crómio, cádmio, níquel e manganês [Liu *et al.*, (2016b)].

No trabalho realizado por Taha *et al.* [Taha *et al.*, (2016c)], os resíduos resultantes da exploração de carvão apresentam os seguintes minerais: quartzo, clorite, moscovite, albite, calcite, pirite, anátase e ankerite.

No estudo elaborado por alguns autores [Kim *et al.*, (2016)], os *mine tailings* de tungsténio mostram os seguintes minerais: biotite, hedengerbita, anortite, quartzo, calcite, goethite, rutilo, titanite, pirite e arsenopirite.

No caso dos resíduos produzidos pela exploração de cobre, consegue-se identificar os seguintes minerais: quartzo, calcite, dolomite, siderite, hematite, pirite, moscovite, clionocloro, gesso e metais tóxicos, nomeadamente arsénio, cobre e zinco [Zheng *et al.*, (2016)].

Investigações com rejeitos resultantes da exploração do ferro exibem os seguintes minerais: quartzo, hematite, calcite, gibsita e chamosite [Shettima *et al.*, (2016)]. As composições mineralógicas dos resíduos de ferro, de tungsténio, de cobre e de carvão, foram avaliadas através da difração de raios X (XRD) [Shettima *et al.*, (2016), Zheng *et al.*, (2016), Kim *et al.*, (2016), Taha *et al.*, (2016c)] e, na Tabela 1, pode observar-se a composição química de diferentes *mine tailings*.

### **2.1.2.2. Problemas Associados aos Resíduos**

Quando uma mina entra em exploração produz diversos impactos e estes dependem do material extraído bem como do método escolhido para obter o minério e a forma como são armazenados os resíduos. Devido à dinâmica externa do planeta, a água e o vento são dois meios responsáveis pelo transporte dos resíduos produzidos pelas minas e levam à contaminação do solo, da água e da atmosfera, produzindo impactos graves a nível da saúde pública. Quando existir contaminação do solo e da água, a fauna e a flora sofrem modificações e prejudicam os ecossistemas e biodiversidade local [Ferreira, (2012)].

A indústria mineira produz alguns resíduos que são transportados na forma de lama e armazenados em lagos ou em barragens, no entanto, estes locais ocupam grandes áreas e os resíduos mantêm-se aí. Ao nível da gestão, apresenta reduzidos custos a curto prazo e, se não for monitorizada a longo prazo, poderá apresentar problemas ambientais e perturbações ao nível ecológico, como a drenagem ácida da mina, ou poluição da água e solo ou a rotura das barragens [Argane *et al.*, (2015)].

Tabela 1 - Identificação da composição química de diferentes mine *tailings* [(Liu *et al.*, (2016b), Ahmari e Zhang, (2013), Zheng *et al.*, (2016), Kiventera *et al.*, (2016), Taha *et al.*, (2016a), Taha *et al.*, (2016c) , Kim *et al.*, (2016), Shettima *et al.*, (2016), Peng *et al.*, (2014), Pacheco-Torgal *et al.*, (2008)].

Composição química	Chumbo e Zinco	Cobre	Ouro	Calamina	Carvão	Ferro	Tungsténio				
	wt (%)										
SiO <sub>2</sub>	14.3	64.8	44.54	49.9	12.2	54.2	56	59.6	36.52	53.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.52	7.08	-	10.4	2.49	17.68	10	8.87	8.7	16.7	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.09	4.33	16.18	9.7	13.5	8.9	8.3	11.59	11.71	12.3	
CaO	28.09	7.52	8.14	11.1	21.7		4.3	10.94	28.02	-	
MgO	1.72	4.06	3.58	5.9	1.04	1.34	1.7	1.83	2.28	1.27	
Na <sub>2</sub> O	-	0.9	-	3	1.94	0.64		0.09	0.03	0.62	
MnO	3.99			-	0.35	-	-	0.49			
K <sub>2</sub> O	-	3.26	-	1.3	0.52	2.79	1.5	1.53	-	7.65	
SO <sub>3</sub>	18.96	1.66	-	-	27.15	-	-	1.9			
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	1.3	0.17	0.76	-	0.62	-	1.39	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	5.2	0.08			0.27			
SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.28	
ZnO	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	
CuO	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	
PbO	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	
CaO	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	
C	-	-	-	-	-	6.09	-	-	-	-	
S	-	-	-	-	-	0.47	-	-	-	-	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.03		-	-	-	-	
Cu	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	
Zn	-	-	0.65	-	-	-	-	-	-	-	
S	-	-	5.14	-	-	-	-	-	-	-	
PbO	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ZnO	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Outros	-	-	-	-	-	-	-	-	13.77	2.22	
LOI	2.61	-	-	-	18.8	12.5	3.3	-	-	-	

Os *mine tailings* são transportados na forma de lamas e depositadas em lagos. Ocupam grandes áreas e requerem um grande investimento para construir a sua estrutura, bem como a sua manutenção e apresentam riscos e impactos ambientais. Quando a superfície do depósito entra em erosão, pode levar à poluição do ar, devido à emissão da poeira. Outro problema será a poluição da superfície e das águas subterrâneas, devido à lixiviação dos metais pesados. Por exemplo, os minerais de sulfureto como a pirite e pirrotite e a calcite, na presença de água e de ar, são oxidados, que produzem ácido sulfúrico e libertam óxidos metálicos como o óxido de ferro. Este fenómeno chama-se drenagem ácida da mina (AMD), traduz-se na queda do pH e no aumento do número de metais pesados como cádmio, arsénio e cobre e provoca a contaminação da superfície e das águas subterrâneas [Ahmari e Zhang, (2013)].

Quando existirem condições propícias (água e oxigénio), a pirite pode oxidar, originando elevada acidez e provocando o aumento da solubilidade dos metais pesados presentes nos resíduos. Assim, o efeito da solubilidade dos metais com a acidez conduz a um aumento da toxicidade provocando um desequilíbrio nos ecossistemas comuns às minas. Para resolver este problema utiliza-se uma barreira impermeável à água e ao oxigénio, ou então, aplica-se uma pasta que será utilizada para enchimento da mina e, nesse momento, reduz-se a quantidade de resíduos armazenados à superfície e ajuda no processo de suporte da mina, evitando a subsidência do solo. Mas, a pasta deve ser inibidora à oxidação dos sulfuretos e à lixiviação dos elementos, como o arsénio ou outros metais, existindo estabilização química. Por isso, utiliza-se um ligante como o cimento Portland [Benzaazoua *et al.*, (2004)].

Outro problema será a subsidência do solo e a contaminação dos lençóis freáticos, devido à exploração subterrânea dos minérios [Yang *et al.*, (2015)].

Durante a produção de chumbo e de óxido de zinco, os resíduos contêm minerais de sulfureto, aumentando o risco da formação de ácido e sulfatos, na presença de água e oxigénio. Deste modo, o ácido e os sulfatos funcionam como catalisadores da lixiviação de alguns metais pesados, nomeadamente chumbo, zinco, crómio, cádmio, níquel e manganês. Perante a morfologia e as características dos metais pesados, estes são alterados durante a infiltração na água no solo, provocando a poluição do meio ambiente [Liu *et al.*, (2016b)].

Para minimizar os impactos relacionados com a atividade mineira, surge a necessidade de criar legislação relacionada com o meio ambiente e, deste modo, de obrigar as entidades

gestoras a procurarem soluções para a minimização dos grandes volumes de resíduos armazenados à superfície. Uma solução a adotar será a utilização da *cemented paste backfill* (pasta de cimento para preenchimento) que permite reduzir a quantidade de resíduos armazenados à superfície e minimizar a sequência das explorações em degraus. No caso da utilização dessas pastas com resíduos de sulfuretos, consegue-se diminuir entre 50 a 60% os resíduos armazenados à superfície. A sua utilização permite reduzir o tempo de exposição e o número dos operadores durante o enchimento e a produtividade da mina aumenta, porque os ciclos de paragem diminuem [Khaldoun *et al.*, (2015)]. Na Tabela 2, apresenta-se os tópicos que devem estar na base da gestão de resíduos.

Tabela 2 - Conjunto de princípios que deve estar na base da gestão de resíduos [Adiansyah *et al.*, (2015)].

<b>Ambiental</b>	<b>Económico</b>	<b>Social</b>	<b>Regulação</b>
Poluição da água e do ar	Custo da energia	Questões de saúde	Regulamentos
Destruição dos ecossistemas	Custo do encerramento	Questões de segurança para o público depois do encerramento	
Alteração dos ecossistemas	Perda de reagentes	Impacto cultural	
Emissões	Despesa de capital	Benefícios das partes envolvidas	
Esgotamento dos recursos hídricos	Despesas operacionais		
Pegada ecológica			

## 2.2. Materiais cerâmicos para construção

Os materiais cerâmicos apresentam-se como materiais inorgânicos não-metálicos, embora possam conter elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si, através de ligações iónicas e covalentes. Os materiais cerâmicos caracterizam-se como frágeis e duros, apresentando baixa tenacidade e ductilidade. Além disso, são bons isolantes térmicos e eléctricos e também apresentam uma boa resistência à corrosão.

Dividem-se em dois grupos, normalmente, os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos técnicos ou de engenharia [Lino, (2000)].

Ao nível da composição química, os cerâmicos técnicos geralmente são constituídos por compostos como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o carboneto de silício ( $\text{SiC}$ ), a zircónia ( $\text{ZrO}_2$ ) ou o nitreto de silício, ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Aplicam-se, frequentemente, em produtos que necessitem de tecnologia avançada, por exemplo as fibras óticas, os condensadores, os biomateriais ou os produtos de alta temperatura (refratários para indústria cimenteira, metalúrgica ou vidro) [Bogas, (2013)].

Os materiais tradicionais são formados vulgarmente por três componentes básicos: as argilas, através dos silicatos de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e os feldspatos ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) [Bogas, (2013) e Lino, (2000)]. No entanto, os componentes referidos anteriormente apresentam diferentes funções, ou seja, a argila é utilizada pelas propriedades plásticas, requeridas para a moldagem/conformação do material antes de ser cozido e até à obtenção das características requeridas. A sílica funciona como estrutura não deformável, ou seja, funciona como suporte do material até à obtenção da forma desejada. Por fim, o feldspato é utilizado como fundente para baixar a temperatura de fusão. Nos cerâmicos tradicionais incluem-se os materiais típicos de olaria e os materiais utilizados na construção, como o tijolo, a telha, os pavimentos e revestimentos (grés e outros) e a porcelana elétrica aplicada na indústria elétrica. Assim, os cerâmicos tradicionais mostram uma inércia química, mas também são estáveis termicamente e têm resistência mecânica. As propriedades referidas anteriormente dependem da sua microestrutura, bem como da sua composição.

O mercado cerâmico tradicional apresenta, atualmente, diversos materiais, onde a oferta varia em características diversas como a porosidade, a cor, a quantidade de fase vítrea, a natureza de fases cristalinas e na presença, ou não, de vidro. Deste modo, os materiais cerâmicos podem ser classificados quanto à sua estrutura interna, como se pode ver na Tabela 3, ou então quanto à sua estrutura externa, ou seja, produtos vidrados e não vidrados.

Os produtos de barro vermelho da indústria de construção existem na forma de tijolos, abobadilhas, telhas e tijoleiras, e apresentam uma coloração do tipo avermelhada, devido à existência de óxidos de ferro na sua composição. Ao nível de características apresentam um grão grosseiro, superfície áspera, elevada absorção que está relacionada com a elevada

porosidade e uma cozedura no intervalo entre 850 °C e 1150 °C. Alguns valores característicos podem ser observados na Tabela 4. Existem também revestimentos ou pavimentos de barro vermelho, nomeadamente, tijoleiras e ladrilhos em terracota. A diferença entre os dois materiais referidos anteriormente reside na porosidade e no processo de conformação, ou seja, a tijoleira é mais porosa do que o ladrilho, além disso, a tijoleira é processada por extrusão enquanto o ladrilho é geralmente obtido por prensagem.

A qualidade do produto final pode ser analisada empiricamente de forma expedita, ou seja, se o som de precursão for limpo e claro, então apresentam uma boa cozedura. Se, pelo contrário, apresentam um som cavo, nesse caso as peças estão mal cozidas ou estão fissuradas internamente. Porém, se o som for muito agudo indica sobrecozedura. Outra forma de análise é através da cor, ou seja, se o material apresenta cores desmaiadas ou miolos crus, então o cerâmico está cru. Por outro lado, se apresenta cores muito carregadas, significa que pode ter excesso de vitrificação [Bogas, (2013)]. Na Tabela 4, mostram-se os valores característicos de pastas cerâmicas que formam a base do tijolo, abobadilha e telha.

Tabela 3 - Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua estrutura interna [Bogas, (2013)].

Cerâmica não porosa	Cerâmica porosa
Grés	Barro vermelho ou produtos de terracota
Grés porcelânico	Faianças (de pasta branca a vermelha)
Porcelanas	Refratários

Tabela 4 - Valores característicos de pastas cerâmicas que originam tijolos, abobadilha e telha [Lisboa *et al.*, (2015)].

Propriedades	Unidades	Tijolo	Abobadilha	Telha
RMF <sub>seco</sub>	kg/cm <sup>2</sup>	45 a 50	50 a 60	70 a 90
Ret <sub>v/s</sub>	%	5	5	5
Ciclo se secagem	h	24 a 48	24 a 36	48
Temperatura de cozedura	°C	900±50		1000±50
RMF <sub>cozido</sub>	kg/cm <sup>2</sup>	100	130	160
Ret <sub>tot</sub>	%	5 a 6		
Abs. Água	%	10 a 17		Max 10



Antes de passar para a descrição do processo de fabrico dos materiais de construção tradicionais, deve analisar-se os fenómenos físico-químicos, bem como as temperaturas de reação. Quando ocorre a etapa da cozedura sucede-se um conjunto de transformações físicas, nomeadamente, variações dimensionais ou fusão de alguns elementos e, as químicas, por exemplo, reações, desidratação ou decomposição de carbonatos. As transformações durante a cozedura produzem uma modificação nas propriedades das pastas cerâmicas, como a diminuição da porosidade, aumento da resistência mecânica no produto final [Torres, (2007)]. Na Tabela 5, mostra-se um resumo de transformações físicas-químicas, bem como as temperaturas de ocorrência.

Tabela 5 - Resumos das transformações físicas-químicas e a sua temperatura de ocorrência durante a cozedura de pastas cerâmicas tradicionais [Torres, (2007)].

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Transformações</b>
<i>Até 100/120</i>	<i>Libertação da água de conformação (água livre) acompanhada de retração</i>
<i>100-200</i>	<i>Perda de água adsorvida e zeolítica</i>
<i>300-600</i>	<i>Oxidação e eliminação da matéria orgânica com libertação de gases carbónicos</i>
<i>400-600</i>	<i>Perda de água de constituição e formação da metacaulinite a partir do caulino</i>
<i>≅ 573</i>	<i>Transformação alotrópica do quartzo para a forma mais estável a altas temperaturas acompanhada de um aumento de volume</i>
<i>700-950</i>	<i>Decomposição de carbonatos e sulfuretos com libertação de óxidos de carbono e enxofre gasosos</i>
<i>≅ 980</i>	<i>Inicia-se a formação de espinela a partir dos minerais de argila e começa a contração do corpo cerâmico</i>
<i>1000</i>	<i>Início da formação da mulite</i>
<i>1050-1100</i>	<i>Início de formação de fase vítrea a partir do feldspato e também da contribuição de argilominerais do grupo da mica, a mulite cresce e a contração prossegue</i>
<i>1100-1200</i>	<i>A quantidade de fase vítrea aumenta acelerando a dissolução da argila e alguma dissolução de quartzo. A porosidade diminui e a contração torna-se mais rápida.</i>
<i>&gt;1250</i>	<i>A quantidade de fase vítrea aumenta, os cristais aciculares de mulite crescem, somente os poros fechados permanecem no corpo cerâmico, atingindo-se a percentagem de porosidade mínima</i>

### 2.2.1. Tijolos e Telhas

Os materiais mais utilizados na indústria de construção são os tijolos e as telhas. Os produtos produzidos formam-se a partir de argilas e o mercado oferece diferentes formas e dimensões [Bogas, (2013)].

A pedra e a madeira são os materiais naturais mais antigos utilizados na construção, mas logo a seguir vêm os tijolos cerâmicos. Durante a era primitiva, os tijolos formavam-se a partir de argilas com palha e eram secos ao sol. No entanto, o tijolo é considerado cerâmico, quando ocorrer uma cozedura a partir de 700 °C. Deste modo, a cerâmica adota uma estrutura cristalina, bem como uma elevada resistência mecânica à compressão, ao desgaste e baixa porosidade. A classificação dos tijolos cerâmicos pode ser feita segundo as suas características ou então a sua aplicação. Relativamente às suas características, a norma NP EN 771-1 divide os tijolos em dois tipos [Dias, (2009)]:

- Tijolos LD - Este tijolo apresenta uma massa volúmica seca bruta inferior ou igual a  $1000\text{kg/m}^3$  e utiliza-se em alvenaria protegida.
- Tijolos HD - Este tijolo tem dois campos de aplicação. O primeiro será alvenaria não protegida e a outra área de aplicação será a alvenaria não protegida com uma massa volúmica seca bruta superior a  $1000\text{kg/m}^3$ .

Outra classificação é feita em função da aplicação dos tijolos cerâmicos e divide-se em [Dias, (2009)]:

- Face à vista - Aplicam-se no interior ou exterior da construção e o objetivo é ficarem visíveis.
- Enchimento - Usados sem função resistente no preenchimento de vãos.
- Resistentes - Utilizam-se com função estrutural na construção.

Nas Figuras 3 e 4 mostram-se os diferentes tipos de tijolos segundo a norma NP EN 771-2.

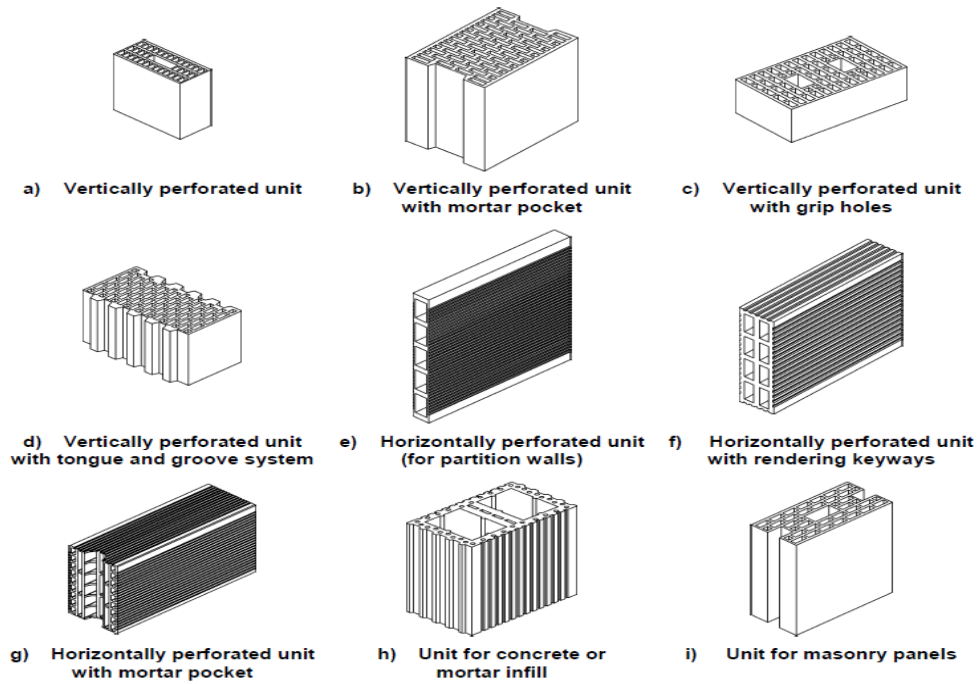


Figura 3 - Tijolos cerâmicos do tipo LD [EN 771-1, (2011)].

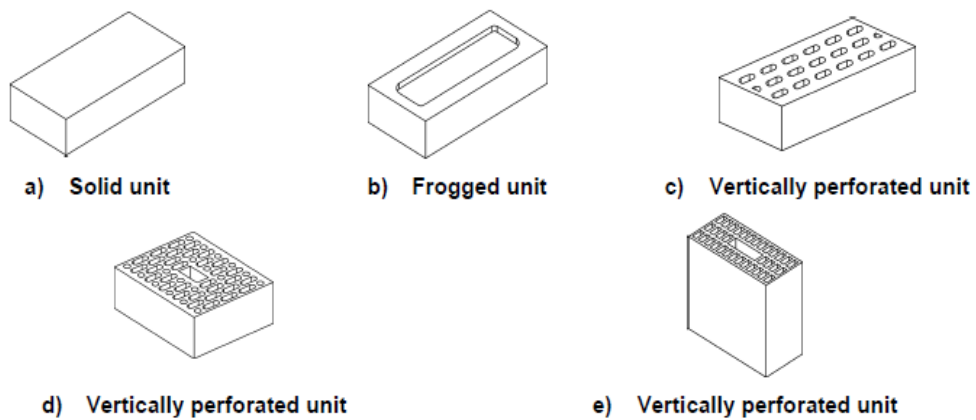


Figura 4 - Tijolos cerâmicos do tipo HD [EN 771-1, (2011)].

No caso dos tijolos de face à vista, dividem-se em [CVG, (2012)]:

- Tijolo Klinker - Provém de argilas especiais e a sua cozedura ocorre por volta de 1150 °C. Deste modo apresenta uma redução da porosidade, mas, pelo contrário, a massa volúmica aumenta. Por fim, apresenta as seguintes características: redução

de 6% de absorção de água, massa volúmica superior a 2000 kg/m<sup>3</sup> e resistência à compressão superior a 45 MPa. Corresponde à gama alta dos tijolos face à vista.

- Tijolo de grés - Apresenta diferenças relativamente ao tijolos anteriores, nomeadamente na gama e na resistência à compressão, ou seja correspondem à gama intermédia dos tijolos face à vista e tem uma resistência de compressão superior a 10 MPa.
- Tijolo hidrofugado - Este tijolo é fabricado a partir de argilas comuns e é cozido a temperaturas mais baixas, depois recebe um tratamento impermeabilizante, através da imersão numa solução hidrófuga. Quando termina este tipo de tratamento, o tijolo consegue reduzir a sua capilaridade, mas não ocorre a redução na absorção de água.

O tijolo necessita de boa qualidade, ou seja, deve apresentar massa homogénea sem manchas, fendas, cavidades e corpos estranhos e deve apresentar regularidade na forma e dimensões, para que as juntas tenham a mesma espessura e o assentamento de alvenaria seja uniforme. Por isso, as arestas requerem-se vivas e as faces ásperas, de modo a facilitar aderência das argamassas [Bogas, (2013)]. Assim, a qualidade depende das matérias-primas, ou seja, as características devem ser constantes e adequadas, independentemente do fornecimento. Utilizam-se dois tipos de argilas com propriedades diferentes, ou seja, uma apresenta características mais plásticas, gorda, por outro lado, existe uma com propriedades menos plásticas, isto é magra [Dias, (2009)].

O fabrico de tijolos engloba seis etapas. A primeira etapa corresponde à extração das matérias-primas. Durante os meses mais secos extraem-se grandes quantidades de argila, de modo a garantir o consumo anual. O seu armazenamento é ao ar livre e são depositadas em camadas intercaladas, com objetivo de facilitar a sua homogeneização.

A segunda fase corresponde à pré-preparação e preparação da pasta. Deste modo, começa-se com o corte dos montes na vertical, com o objetivo de recolher estratos distintos e uniformizar os lotes. Feita a recolha, passa-se a argila por dois cilindros metálicos em rotação e obtêm-se pequenas lâminas de pasta. Ocorre a destruição dos torrões existentes e a granulometria é reduzida. De seguida, a pasta é armazenada no interior e garante-se a proteção das condições atmosféricas. Durante a preparação ocorre uma segunda

laminagem da pasta e adiciona-se água até a obtenção de uma mistura homogênea de humidade e plasticidade [Dias, (2009)].

Depois, passa-se à conformação, ou seja a massa é extrudida sob uma pressão de 0,6 a 1,5 MPa, através de extrusoras geralmente com câmara de vácuo. No caso dos tijolos e das telhas extrudidas existe um molde onde a massa é transformada no corpo contínuo sob a forma desejada e, no final, é cortado em peças únicas por um cortador de fio. As telhas prensadas são conformadas de forma diferente, começando-se pela formação da lastra. De seguida, são moldadas numa prensa até adquirirem a forma desejada e os moldes podem ser em gesso, ferro fundido lubrificado, revestidos a borracha e metálicos com revestimento de borracha vulcanizada [Europeia *et al.*, (2006)].

Feita a conformação, passa-se para a etapa de secagem. No caso do tijolo, é seco em câmaras que têm uma temperatura entre 30 °C e os 70 °C e o tempo de secagem ronda as 16 h. No entanto, deve-se controlar esta operação para minimizar as fissuras que possam ocorrer [Dias, (2009)].

Os secadores podem ser de câmara ou em túnel, e ambos são usados no fabrico de tijolos ou telhas, no entanto, os tempos de secagem e as temperaturas são diferentes para os dois casos. Assim, no caso dos tijolos podem ir de 8 a mais de 72 horas a uma temperatura entre 75 e 90 °C nos secadores de túnel. Os secadores de câmara recebem tijolos verdes até uma duração de 40 h, com uma temperatura aproximada de 90 °C. Por outro lado, as telhas são colocadas nos secadores entre 12 a 48 h com uma temperatura entre 60 e 90 °C. No final o teor em água obtido nos materiais cerâmicos é inferior a 3% [Europeia *et al.*, (2006)].

De seguida, passa-se para a etapa de cozedura onde os tijolos são cozidos em fornos contínuos e a temperatura varia entre 800 e 1000 °C. O ciclo de cozedura é variável e normalmente oscila em torno de 24 h. Em suma, a qualidade e as características do produto final dependem do ajuste entre os parâmetros de cozedura e as características das matérias-primas [Dias, (2009)].

O material a cozer é transportado num sistema de vagonas próprias, em que os tijolos são colocados no vagão do forno túnel, enquanto as telhas são empilhadas para o processo de cozedura. Ao nível da cozedura das telhas, a temperatura varia entre 900 e 1300 °C por um intervalo à temperatura máxima entre duas a cinco horas, no denominado patamar de cozedura.

Relativamente à temperatura de cozedura, existem diferentes intervalos de cozedura, isto é, para tijolos face-à-vista e pavimentos de argila situa-se entre 1000 e 1300 °C, enquanto os blocos de argila ficam entre 900 e 1050 °C, mas os blocos de argila de furação horizontal colocam-se entre 950 e 1050 °C, por fim as telhas são cozidas entre 1000 e 1150 °C. No caso de utilização de fornos túnel de cozedura rápida, existem diferentes intervalos de temperatura cozedura. Os blocos de argila são cozidos 1000 °C e têm um tempo de cozedura entre 2,5 e 3,5 h, enquanto os tijolos face-à-vista são cozidos entre os 1000 e 1080 °C e tem uma duração entre 4 e 5 h e as telhas são cozidas entre 1020 e 1150 °C e necessitam de intervalo de cozedura entre 3 a 4 h. Por fim, os fornos intermitentes podem aplicar-se na produção de telhas, tijolos e acessórios especializados e apresentam um intervalo de cozedura entre 1000 e 1100 °C, além disso, necessitam de um tempo de cozedura entre 20 e 45 h.

Na última etapa, as telhas são embaladas e colocadas em paletes, mas entre as camadas de telhas levam uma camada de papel, cartão ou madeira e posteriormente são envolvidas por filme plástico. Antes do embalamento podem ocorrer certos tratamentos, nomeadamente em tijolos retificados. São acabados em máquinas com mós abrasivas. Em certos materiais, como os tijolos de face à vista ou telhas, pode-se aplicar um tratamento hidrófugo, com o objetivo de modificar o comportamento da sua superfície em contacto com a água [Europeia *et al.*, (2006)].

Nas Figuras 5 e 6, mostra-se um esquema do fabrico de telhas prensadas e de tijolos extrudidos, respetivamente. Na Figura 7 apresenta-se o fluxograma da fabricação de tijolos.

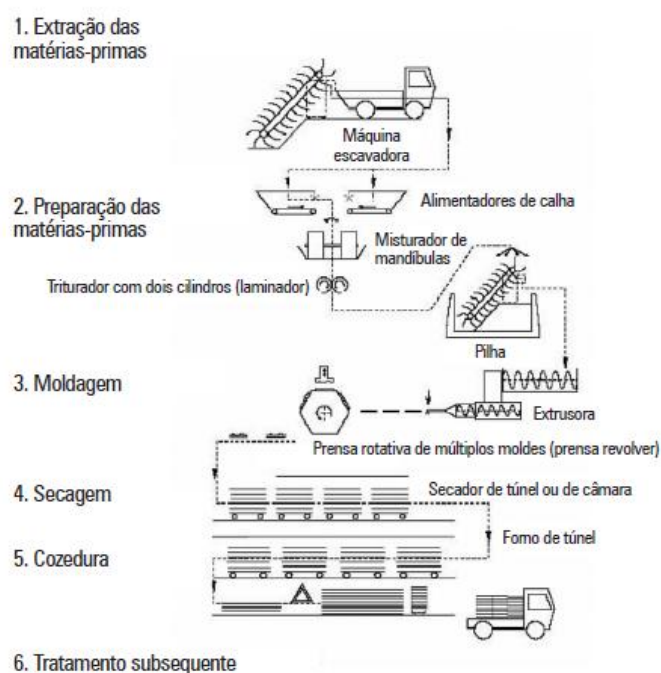


Figura 5 - Representação da produção de telhas prensadas [Europeia *et al.*, (2006)].

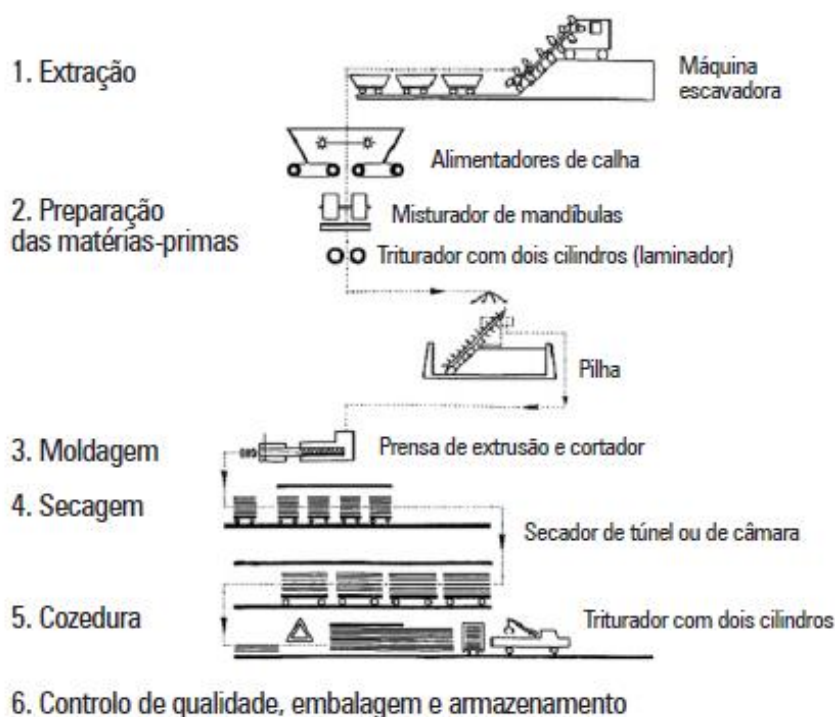


Figura 6 - Modelo de produção de tijolos extrudidos durante o fabrico de tijolos de alvenaria [Europeia *et al.*, (2006)].

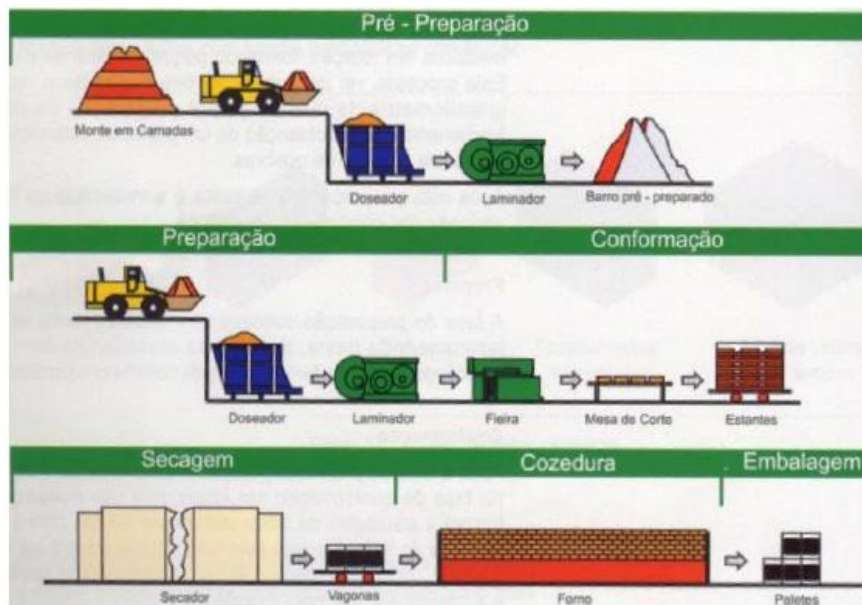


Figura 7 - Fluxograma do processo de fabrico [Bogas, (2013)].

Nas Tabelas 6, 7 e 8 mostram-se, respetivamente, as características do material cerâmico, dos tijolos cerâmicos e as dimensões típicas. E na Figura 8 apresenta-se os formatos correntes dos tijolos furados.

Tabela 6 - Características do material cerâmico [Dias, (2009)].

Características do material cerâmico	Valores	Unidades
Massa volúmica aparente	1800 a 2000	kg/m <sup>3</sup>
Porosidade Aberta	20 a 30	%
Absorção de água por imersão a frio	9 a 13	%
Coefficiente de Saturação	0,6 a 0,8	-
Absorção de água por capilaridade (1min.)	11	g/dm <sup>2</sup> *min <sup>0,5</sup>
Condutibilidade Térmica	0,5 a 0,7	W/m <sup>2</sup> K
Coefficiente de absorção da radiação solar	0,65 a 0,80	-
Dilatação térmica linear	3,5 a 5,8*10 <sup>-6</sup>	m/m*°C
Expansão por humidade	0,9 a 1,7	-
Humidade em equilíbrio (20 °C e 8% HR)	0,11	%
Módulo de elasticidade longitudinal	8,3	GPa
Coefficiente de Poisson	0,2	-



Tabela 7 - Características dos tijolos cerâmicos [Dias, (2009)].

Característica	Resistência mecânica por compressão (MPa)	Massa (kg)
22×11×7 (maciço)	17 a 48	2,5 a 3,5
30×20×7	3.7 a 7	3 a 5
30×20×9	3.0 a 5.7	3,5 a 5,5
30×20×11	2.8 a 5.2	4 a 6
30×22×15	2.5 a 4.9	5 a 7
30×22×20	1.9 a 3.9	7 a 11

Tabela 8 - Dimensões típicas dos tijolos [Dias, (2009)].

Formato	Dimensões (mm)		
	Comprimento	Largura	Altura
22×11×7	220	107	70
30×20×7	295	70	190
30×20×11	295	110	190
30×20×15	295	150	190
30×20×20	295	220	190



Figura 8 - Formatos correntes de tijolo furado [Bogas, (2013) ].

Antes da entrada das normas europeias em vigor existiam duas normas em Portugal, a NP 80 e a NP 834. A primeira apresentava o seguinte título: “Tijolos para alvenaria- Características e ensaios” [Dias, (2009)] e abordava as características, os ensaios e os critérios de aceitação aplicáveis aos tijolos cerâmicos. A segunda norma aplicava-se a tijolos de barro vermelho para alvenaria e contemplava os formatos bem como as tolerâncias dimensionais [Correia e Brito, (2003)].

Após a entrada da legislação europeia em vigor, aparece a norma de produto NP EN 771-1 - Especificação para unidades de alvenaria, que estabelece as características aplicáveis aos tijolos cerâmicos. Aparece também a norma que aborda e define os ensaios a realizar aos tijolos, a série NP EN 772 [Dias, (2009)]. Assim, o mercado do tijolo cerâmico apresenta uma gama de características diferentes, em que no final o consumidor deve escolher o seu produto, de acordo com as exigências definidas por si, o que depende da aplicação pretendida [Dias, (2002)].

Na Tabela 9, mostra-se as normas que contêm ensaios, bem como as tolerâncias previstas na norma NP EN 771-1. Na Tabela 10 se apresenta os parâmetros para se enquadrar na categoria ou tolerância. Por fim, na Tabela 11 expõe-se as categorias e os valores limite do teor em sais solúveis.

Tabela 9 - Normas e as tolerâncias previstas na NP EN 771-1 [Dias, (2002)].

Norma	Título	Característica	Tolerância ou Categoria
NP EN 772-1	Determinação da resistência mecânica	Resistência mecânica e categoria a declarar pelo fabricante	Categoria I ou II
NP EN 772-3	Determinação do volume líquido e percentagem de vazios por pesagem hidrostática		
NP EN 772-5	Determinação do teor em sais solúveis ativos	Teor em sais solúveis ativos a declarar pelo fabricante	S0, S1 ou S2
NP EN 772-7	Determinação da absorção de água fervente para tijolos isolantes da humidade	Limites da absorção de água e limites a declarar pelo fabricante	
NP EN 772-11	Determinação da taxa inicial de absorção de água	Limites da taxa inicial de absorção de água, a declarar pelo fabricante	
NP EN 772-13	Determinação da densidade líquida e bruta	Densidade a declarar pelo fabricante	D1, D2, ou D0
NP EN 772-16	Determinação de dimensões	Dimensões médias e limites a declarar pelo fabricante	T1, T2 ou T0 R1, R2 ou R0
NP EN 772-19	Determinação da expansão por humidade para tijolos de grande formato e furação horizontal	Inferior a 0.6 mm/m	
NP EN 772-22	Determinação da resistência ao gelo/degelo	Categoria a declarar pelo fabricante	F1, F2, ou F0
EN 1052-3	Determinação da resistência inicial ao corte	Resistência de adesão do tijolo à argamassa a declarar pelo fabricante	
NP EN 1745	Método para a determinação dos valores térmicos declarados e de projeto	Propriedades térmicas a declarar pelo fabricante	
NP EN 13501-1	Classificação ao fogo de produtos de construção - Parte 1: Classificação usando resultados de ensaios de reação ao fogo	Classe a declarar pelo fabricante	Classe A1 (sem necessidade de ensaios), ou outra classe

Tabela 10 - Enquadramento das tolerâncias e características [Dias, (2002)].

Tolerância ou Categoria	Enquadramento nas categorias ou tolerâncias
Categoria I	Elementos com tensão de compressão com um nível de compressão superior a 95%
Categoria II	Elementos que não cumprem o nível de confiança previsto para a categoria I
Tolerância D0	Desvio em percentagem declarado pelo fabricante
Tolerância D1	Máximo 10%
Tolerância D2	Máximo 5%
Tolerância T0	Desvio em percentagem declarado pelo fabricante
Tolerância T1	Máximo ( $\pm 0.4$ (dimensão de fabrico) <sup>1/2</sup> ; 3) mm
Tolerância T2	Máximo ( $\pm 0.25$ (dimensão de fabrico) <sup>1/2</sup> ; 2) mm
Tolerância R0	Limites em mm declarados pelo fabricante
Tolerância R1	$0.6$ (dimensão de fabrico) <sup>1/2</sup> mm
Tolerância R2	$0.3$ (dimensão de fabrico) <sup>1/2</sup> mm
Categoria F0	Exposição passiva - Alvenaria ou elementos de alvenaria que não expostos à humidade e condições de gelo
Categoria F1	Exposição moderada - Alvenaria ou elementos de alvenaria que expostos à humidade e ciclos de gelo e degelo
Categoria F2	Exposição passiva - Alvenaria ou elementos de alvenaria que estão sujeitos à saturação com água, combinada com ciclos frequente de gelo e degelo, devido às condições climáticas e ausência de elementos de proteção
Classe A1	Os elementos que contenham homoganeamente distribuído matérias orgânicos até um máximo de 1% da sua massa ou Volume, são classificados na classe A1 de resistência ao fogo sem necessitarem de ensaios.

Tabela 11 - Valores limite para o teor em sais solúveis [Dias, (2002)].

Categoria	Percentagem da massa não superior a	
	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
S0	Requisitos não especificados	Requisitos não especificados
S1	0,17	0,08
S2	0,06	0,03

Existem diferenças entre as normas e, na Tabela 12, mostra-se a tolerância das dimensões típicas dos tijolos de acordo com NP 834, enquanto na Tabela 13 apresentam-se as dimensões limite, isto é as dimensões máximas e as mínimas para os valores típicos apresentados na Tabela 8, de acordo com a NP EN 771-1 e para uma tolerância T1.

Tabela 12 - Tolerâncias para dimensões típicas de tijolos, de acordo com NP 834 [Dias, (2002)].

Formato	Comprimento		Largura		Altura	
	nominal	tolerância	nominal	tolerância	nominal	tolerância
22×11×7	220	±6	107	±4	70	±4
30×20×7	295	±7	70	±4	190	±5
30×20×11	295	±7	110	±4	190	±5
30×20×15	295	±7	150	±5	190	±5
30×20×20	295	±7	220	±6	190	±5

Tabela 13 - Dimensões limite para tijolos típicos de acordo com uma tolerância T1 [Dias, (2009)].

Formato	Dimensões (mm)		
	Comprimento	Largura	Altura
22×11×7	214 a 226	106 a 114	67 a 73
30×20×7	288 a 302	67 a 73	184 a 196
30×20×11	288 a 302	106 a 114	184 a 196
30×20×15	288 a 302	145 a 155	184 a 196
30×20×20	288 a 302	214 a 226	184 a 196

As telhas são materiais cerâmicos de pasta porosa e podem ter cor vermelha ou amarela e serem vidradas ou não. Deste modo, a cor vermelha das telhas provém do tipo de argila usada, da temperatura de cozedura e da quantidade de ferro existente nas matérias-primas. As telhas brancas são constituídas por barros com baixo teor em ferro que cozem branco ou branco-amarelados, adicionando-se também margas às matérias-primas. Por isso, as argilas calcárias, denominadas por margas, contêm argila e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Quanto ao  $\text{CaCO}_3$ , irá dar origem a óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) a temperaturas determinadas na cozedura. Posteriormente,  $\text{CaO}$  reagirá com ferro e reduz a cor vermelha [Cruz, (2010)].

As matérias-primas utilizadas na produção de tijolos e telhas são argilas vulgarmente ricas em alcalis e ferro e têm granulometria fina e um teor apreciável de matéria orgânica. Além disso, contêm uma mistura de caulinite com ilite ou montmorilonite e também apresentam um teor considerável de ferro na forma de hidróxidos férricos. Apresentam geralmente impurezas como carbonatos, sulfatos, sulfuretos, ferro, metais alcalinos, alcalinoterrosos, sais, cloretos e nitratos. As três primeiras impurezas contribuem para defeitos, por exemplo, eflorescências nos produtos finais. O teor em calcário pode causar deformações nos corpos cerâmicos, independentemente do seu grau de finura. Além disso, os sais, cloretos e nitratos podem também causar eflorescências nos produtos cerâmicos.

Por fim, o ferro e metais alcalinos e alcalinoterrosos promovem a vitrificação [Torres, (2007)].

Antes da etapa de cozedura, as telhas podem levar tratamentos na sua superfície, através da forma de vidrados ou engobes. Assim, a sua aplicação permite ter telhas com superfície de diversas cores e tonalidades que podem ser combinadas. Posteriormente à etapa de cozedura, as telhas podem ser completamente imersas durante um certo intervalo de tempo num produto hidrofugante e essa absorção depende do tempo de imersão. As telhas hidrofugadas apresentam uma absorção de água muito inferior à absorção das telhas não hidrofugadas [Cruz (2010)].

O mercado das telhas apresenta numerosas variações de cor e de texturas dentro do mesmo formato. Mas, as telhas comercializadas em Portugal distinguem-se pela geometria e encaixe. Assim, aparece a telha Lusa, Marselha, Canudo, Romana e Plana [Apicer e CTCV, (2003)]. Na Figura 9, mostra-se o formato das telhas comercializadas em Portugal, enquanto na Tabela 14 mostra-se as características das diferentes existentes em Portugal.



Figura 9 - Formato das telhas comercializadas em Portugal [Apicer e CTCV, (2003)].

Tabela 14 - Características das telhas comercializadas em Portugal [Apicer e CTCV, (2003)].

Características Geométricas	Telha					Unidades
	Lusa	Marselha	Canudo	Romana	Plana	
Medias						
Peso	2,9 a 4,5	3,0 a 3,5	1,8 a 2,0	1,8 a 4,0	1,2	kg
Comprimento	40 a 48	40 a 45	40 a 45	40 a 57	25 a 27	cm
Largura	23 a 30	26	12 a 16	12 a 20	15 a 17	cm
Altura	5 a 9	3	5 a 7	5 a 6	2	cm
Recobrimento Longitudinal	4 a 8	5 a 6	9 a 15	10 a 15	7 a 9	cm
Recobrimento Transversal	4 a 8	3 a 4	5 a 9	5 a 8	-	cm
Espaçamento do Ripado	33 a 45	37 a 39	25 a 36	25 a 46	15 a 18	cm
Unidades por m <sup>2</sup>	10 a 15	11 a 12	27 a 35	18 a 35	30 a 35	-

Ao longo do tempo, a construção civil e a arquitetura dos edifícios em Portugal foram evoluindo, porém as telhas mais utilizadas são as dos modelos de Telha Lusa, Telha Marselha e Telha Canudo [Lourenço, (2012)].

Ao nível da normalização, as telhas devem satisfazer os requisitos de acordo com a norma EN 1304 – “Telhas cerâmicas: Definições e especificações dos produtos”. Durante, a aplicação da norma referida anterior, deve-se consultar as seguintes normas [NP EN 1304, (2007)]:

- NP EN 538 – “Telhas cerâmicas para colocação descontínua: determinação da resistência à flexão”;
- NP EN 539-1 – “Telhas cerâmicas para colocação descontínua: determinação das características físicas - Parte 1: Ensaio de impermeabilidade”;
- NP EN 539-2 – “Telhas cerâmicas para colocação descontínua: determinação das características físicas - Parte 2: Ensaio de Resistência ao gelo”;
- EN 1024 – “Telhas cerâmicas: determinação das características geométricas”.

Na Tabela 15, mostram-se as características e a norma associada, ou seja, a norma que permite verificar a referida propriedade da telha. Deste modo, realiza-se a comparação dos valores limite com os valores obtidos.

Tabela 15 - Característica a verificar e a respetiva norma que permite a sua verificação [UM, (2011)].

Característica	Norma
Planaridade (regularidade na forma)	NP EN 1024
Retilinearidade	NP EN 1024
Resistência ao degelo	NP EN 539-2
Resistência à flexão	NP EN 538
Permeabilidade	NP EN 539
Rastreabilidade	NP EN 1304
Reação ao fogo	NP EN 1304
Comportamento ao fogo exterior	NP EN 1304
Espaçamento do ripado	NP EN 1024

### 2.2.2. Agregados Leves de Base Cerâmica

Os agregados leves apresentam elevada porosidade e, conseqüentemente, têm baixa massa volúmica. Existe uma grande variedade de agregados leves e as suas características podem variar, desde o seu peso, resistência e condutibilidade térmica [Silva, (2007)]. Os agregados leves classificam-se, segundo a sua origem, em orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, as aparas de madeira, cortiça e polímeros são exemplos de agregados orgânicos. No entanto, os agregados inorgânicos dividem-se em naturais, é o caso das rochas vulcânicas processadas apenas por britagem, e artificiais, nomeadamente a argila expandida, o vidro expandindo e as escórias que pertencem a grupos diferentes, ou seja, os artificiais, de origem natural, industrial e resíduos industriais, respetivamente [Reis, (2011)].

Os agregados de argila expandida fazem parte dos produtos cerâmicos mas são porosos e têm uma estrutura porosa uniforme formada por células finas e fechadas, providas de um invólucro firme e mais denso [Europeia *et al.*, (2006)].

Segundo Pinto [Pinto, (2005)], a argila expandida apresenta-se na forma arredondada com uma estrutura interna constituída por uma espuma cerâmica com microporos e tem uma casca rígida, pertence ao grupo dos agregados leves. Ao nível das características, distinguem-se a durabilidade, a leveza, o isolamento térmico e acústico, bem como a incombustibilidade, a inércia química e a estabilidade dimensional.



O seu campo de aplicação é variado, desde a indústria de construção, até como elemento decorativo em jardins e na arquitetura paisagística. Na indústria de construção, pode ser aplicado como material solto ou ligado por cimento e emprega-se em enchimentos móveis, betão leve, blocos e outros componentes pré-fabricados em betão leve. Na arquitetura paisagística, aplicam-se em enchimento de taludes, na construção de estradas, substratos para telhados verdes e enchimento de filtros e canalizações, [Europeia *et al.*, (2006)].

A produção de agregados leves começa com a extração da matéria-prima no barreiro, depois, segue para a fábrica, onde as argilas são selecionadas e preparadas para a conformação. No entanto, a argila selecionada deve ser expansiva, mas às vezes recorre-se a aditivos e agentes auxiliares [Silva, (2007)]. Os elementos adicionados podem funcionar como secadores de câmara, auxiliares de dilatação e agentes de libertação. Na Tabela 16 mostra-se os diferentes elementos que podem ser adicionados e o grupo a que pertencem. Na Figura 10 mostra-se o processo de produção da argila expandida.

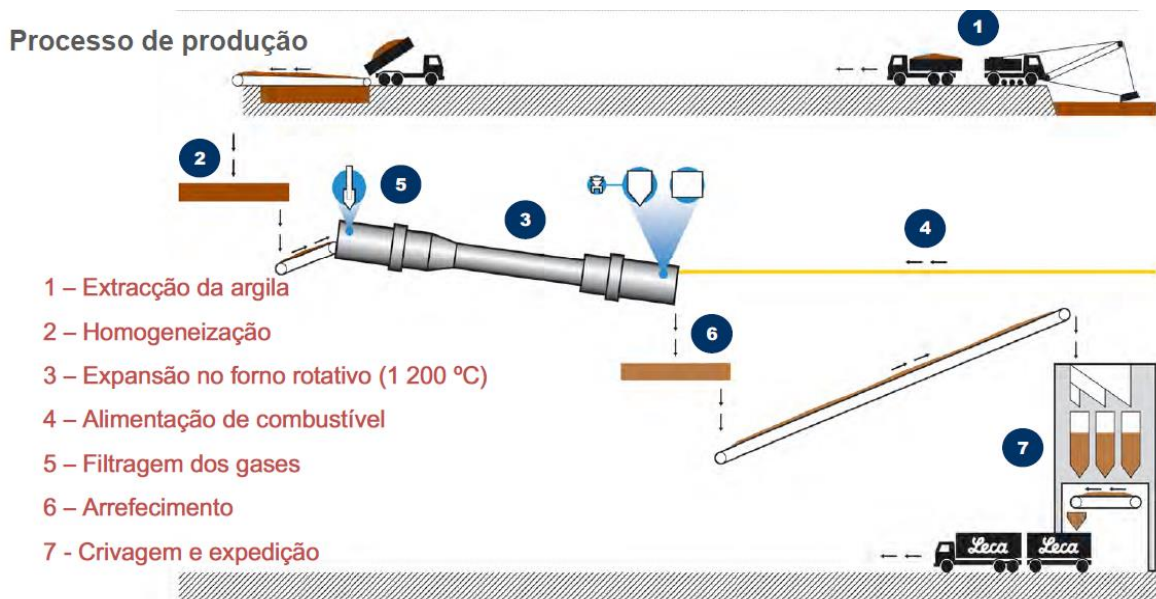


Figura 10 - Processo de produção da argila expandida [Reis, (2011)].

A composição da matéria-prima, bem como a tecnologia do processo de fabrico, a disponibilidade económica e as características da emissão influenciam na escolha dos tipos de aditivos e agentes auxiliares. Além disso, a dosagem situa-se vulgarmente entre 0 e 10% por peso [Europeia *et al.*, (2006)].

Tabela 16 - Exemplos de aditivos e agentes auxiliares que favorecem a dilatação [Europeia *et al.*, (2006)].

Secadores de câmara	Auxiliares de dilatação	Agentes de libertação
Óxidos de ferro	Óleos pesados	Compostos de calcário
Hidróxidos de ferro	Lignossulfonato	Dolomite
Argilas ilíticas	Carvão/ Coque ultrafino	
	Argilas betuminosas	

A expansão da argila provém da libertação gasosa ocorrida no meio da matéria mais ou menos viscosa, resultante da ocorrência de um conjunto de reações químicas provenientes do aumento significativo da temperatura. No entanto, a composição mineralógica da argila influencia a expansão, ou seja, a formação de gases, nomeadamente o dióxido de carbono, monóxido de enxofre, dióxido de enxofre, enxofre (em vapor), oxigénio, hidrogénio e vapor de água e está dependente da composição mineralógica. A estrutura celular do material é formada por pequenas cavidades, mais ou menos esféricas, formadas a partir do estado viscoso. Contudo, a viscosidade, a tensão superficial da massa em vias de fusão e a libertação de produtos gasosos no interior da massa, são os fatores principais que influenciam a expansão [Silva, (2007)].

A expansão da argila depende de determinadas condições, nomeadamente [Silva, (2007)]:

- A argila deve conter uma determinada quantidade de constituintes minerais ou orgânicos capazes de provocar libertação gasosa à temperatura de fusão.
- Formação de uma fase de fusão, a uma certa temperatura, cuja viscosidade seja suficientemente elevada para poder prender os gases que se libertem.

Porém, deve existir uma sincronização entre os fenómenos pirolásticos de fusão da argila e o aparecimento da libertação gasosa, mas a vitrificação da superfície exterior do grão deve ser adequada, para que a película seja bem fechada e não tenha poros. Relativamente à escolha da argila, deve conter certos elementos, que não devem ultrapassar certos limites como a sílica, a alumina e os fundentes, nomeadamente a cal, magnésio, óxido de ferro e álcalis.

As matérias-primas são armazenadas a céu aberto na fábrica e mantêm-se em repouso durante algum tempo. Passado esse tempo, inicia-se a formação de grânulos da argila, que pode ser feita por via seca, via húmida ou via semi-humana, [Silva, (2007)].

Na Figura 11, mostra-se um esquema que contém os três processos de formação dos grânulos, onde a letra A corresponde ao processo por via seca, enquanto a letra B corresponde ao processo por via semi-húmida, por fim a letra C contém o processo por via húmida.

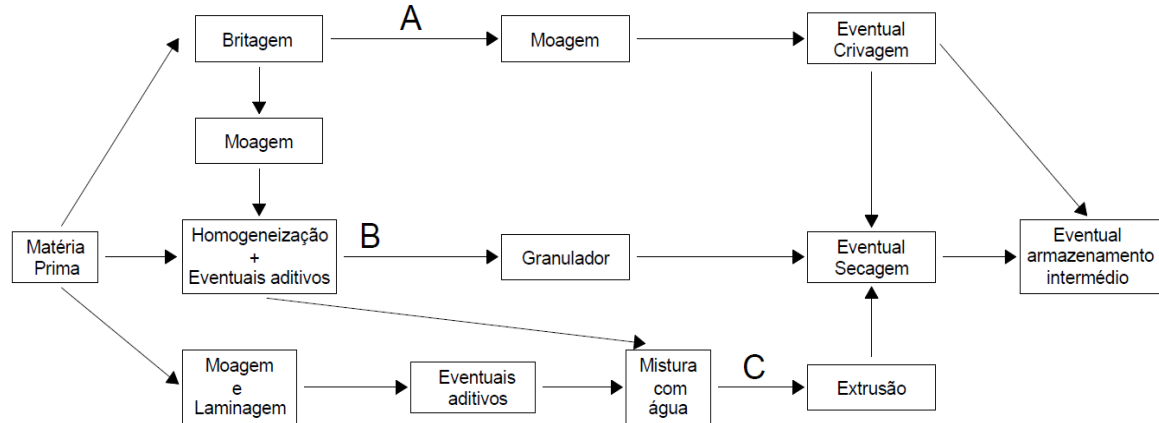


Figura 11 - Etapas de preparação da matéria-prima segundo os três processos referidos anteriormente [Silva, (2007)].

Na etapa A não existe possibilidade de correções através de aditivos, as matérias-primas devem ser homogéneas e naturalmente expansivas, são argilas endurecidas. No processo B necessita-se de poeiras finas e homogéneas, mas podem ocorrer determinadas correções, através da incorporação de agentes expansivos na matéria-prima. Porém, a formação dos grânulos é realizada através da adição de água à argila moída, onde a humidade ronda os 10%. Assim, a granulação ocorre através de um tambor em rotação contínua, onde ocorre uma aglomeração espontânea do pó através da adição de água, mas nunca superior a 10%. Por fim, a etapa C começa com a preparação de uma pasta plástica homogénea e pode adicionar-se aditivos, se necessário. Durante esta etapa utiliza-se os vários equipamentos, nomeadamente um destorroador, um laminador, um moinho de galgas e uma extrusora [Silva, (2007)].

Depois da obtenção dos grãos de argila expandida, passa-se para a cozedura que se divide em quatro etapas, até 600 °C ocorre a secagem, depois ocorre o pré-aquecimento entre 900 e 950 °C. De seguida, ocorre a expansão, entre 1200 e 1300 °C, por fim ocorre o arrefecimento [Silva, (2007)].

O forno utilizado na produção de argila expandida é o forno rotativo e, normalmente, funciona em modo contra-corrente, isto é o material e o meio de aquecimento deslocam-se em direções contrárias. A entrada da matéria-prima dá-se pelo lado frio do forno, depois a matéria desloca-se para o lado quente, devido à inclinação do tambor e à rotação do forno. A duração da transferência depende da inclinação do forno, da sua velocidade e dos acessórios internos que contém. As características do produto dependem da duração. As dimensões dos fornos rotativos são variáveis, ou seja, o comprimento varia de 4 a 80 m e os diâmetros variam de 1 a 5 m [Europeia *et al.*, (2006)].

Após a cozedura, os agregados caem numa grelha onde se dá o arrefecimento. Depois do arrefecimento, são crivados e armazenados por classes [Silva *et al.*, (2004)].

Na Tabela 17 observa-se as diferentes características dos agregados leves de argila expandida.

Tabela 17 – Características dos agregados leves de argila expandida [Pinto, (2005)].

Características	Produto					Unidades
	0-2	2-4	3-8F	3-8	8-16	
Classes granulométricas reais	0,0-2,0	1,6-6,3	5,0-11,2	9,5-14	12,5-22,4	mm
Massa volúmica aparente seca	700	370	300	280	26	kg/m <sup>3</sup>
Resistência à compressão	-	1.4	0.9	0.7	0.6	MPa
Condutibilidade térmica	-	-	-	0.11	0.1	Wm°C
Absorção de água por imersão	-	-	143	155	166	%
Compatibilidade	< 10%					l/l
Resistência ao fogo	Euroclasse A					-
Variações ponderais em ambiente seco/húmido	Material pouco higroscópico					-
PH	9-10					-

Os agregados leves são controlados pela norma EN 13055 - Agregados leves, que está dividida em duas partes, porque os campos de aplicação são diferentes. Então, um campo de aplicação são os betões, argamassas e caldas de cimento e está normalizado pela EN 13055-1 - Agregados leves - Parte 1 - Agregados leves para betão, argamassas e caldas de cimento. O outro campo de aplicação corresponde à área de geotecnia e está regulamentado pela EN 13055-2 - Agregados leves - Parte 2 - Agregados leves para

misturas betuminosas e tratamentos superficiais e para aplicações em camadas de materiais não ligados ou ligados [Argex, (2017) e NP EN 13055-2, (2011)].

Para caracterizar determinadas propriedades recorre-se a determinadas normas, como se pode ver na Tabela 18.

Tabela 18 - Característica e respetiva norma que serve de base para o seu cálculo [Weber, (2011)].

Característica	Norma
Curva granulométrica	NP EN 993-1
Resistência ao esmagamento	NP EN 13055-1
Percentagem de partículas esmagadas	NP EN 933-5
Massa volúmica aparente seca	NP EN 1097-3
Massa volúmica da partícula	NP EN 1097-6
Absorção de água	NP EN 1097-6
Humidade higroscópica	EN 1097-10
Condutibilidade térmica	EN 12667
Teor em cloretos	NP EN 1744-1
Sulfato solúvel em ácido	NP EN 1744-1
Teor em enxofre	NP EN 1744-1

### 2.3. Soluções de valorização de resíduos em materiais de construção

A população mundial continua a aumentar e tem conduzido a um aumento de consumo de vários recursos naturais. Assim, este desenvolvimento produz mais resíduos que perturbam todos os seres vivos do planeta [Lampreia e Veiga, (2014)].

Devido à crescente preocupação sobre o desenvolvimento sustentável, alguns investigadores enunciam que a indústria de construção pode funcionar como um motor de valorização de resíduos, ou seja, através da incorporação de resíduos como matérias-primas, de modo a se reduzirem as quantidades de resíduos armazenados à superfície e a redução de exploração de matérias-primas tradicionais [Torgal e Jalali, (2007)].

Normalmente a escolha sobre o material de incorporação recai nos materiais de construção devido às elevadas quantidades de matérias-primas processadas pelo sector, isto é, asseguram a reutilização diária de uma enorme quantidade de resíduos, mesmo que essa incorporação possa englobar baixas percentagens de resíduo [Costa, *et al.*, (2002)].

### 2.3.1. Valorização em materiais de construção

#### 2.3.1.1. Geopolímeros

Os geopolímeros formam-se a partir de uma solução alcalina (ativador) e de matérias-primas ricas em sílica e alumina [Torgal e Jalali, (2007)]. Há autores que estudaram alguns materiais, nomeadamente o metacaulino, as cinzas volantes, as lamas residuais e as escórias de alto-forno, como matéria-prima e, de seguida, apresentam-se os objetivos e as conclusões de alguns desses estudos.

No caso do metacaulino, autores como [Duxson *et al.*, (2006a), Duxson *et al.*, (2006b), Duxson *et al.*, (2007a), Duxson *et al.*, (2007b)] analisaram o efeito do quociente entre Si/Al e a utilização de diferentes metais na condutividade térmica. Quando aumentaram a proporção de Si/AL, a condutividade térmica também aumentou. E os geopolímeros que contêm uma solução básica de sódio mostram uma superioridade na condutividade térmica em relação aos restantes metais utilizados. Além disso, concentraram o seu estudo na evolução física dos geopolímeros mas, com o objetivo de analisar a evolução térmica. Por isso, empregaram dois ativadores, nomeadamente o sódio e o potássio, que foram utilizados em separado e em conjunto e, também variaram a razão Si/Al entre 1,15 e 2,15. O estudo da evolução física foi dividido em quatro fases, em que demonstraram que as microestruturas dos geopolímeros dependiam da proporção Si/AL. Com a proporção Si/Al < 1,40 mostraram microestruturas com grandes poros, enquanto com a razão Si/Al  $\geq 1,65$  exibiram microestruturas mais homogêneas mas, quando foram aquecidos, expuseram pequenos poros e pequenas fissuras que dilataram com o incremento da temperatura. Ainda estudaram o efeito da composição alcalina e o quociente Si/Al sobre as propriedades mecânicas dos geopolímeros. Desta análise resultaram diversas observações, nomeadamente o aumento da resistência inicial dos geopolímeros com ativador de sódio e uma proporção de Si/Al igual a 1,15 e 2,15. Além disso, o módulo de Young depende da solução alcalina entre 7 e os 28 dias. Por fim, investigaram o efeito da razão SI/Al na retração térmica e as características da perda de peso nos geopolímeros, com o intuito de estudarem a evolução física. Para isso, dividiram o estudo em quatro intervalos e verificaram que a retração final e a densidade nominal aumentaram, após um incremento da temperatura até 1000° C com Si/Al, mas as características da perda de peso não dependiam da proporção Si/AL, isto é, eram parecidas. Também Rovnaník investigou o

efeito da temperatura e do tempo de cura na evolução da resistência mecânica das argamassas geopoliméricas. Também observaram a microestrutura das argamassas, através de um ensaio, a porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP). Do tratamento dos resultados obtidos e da sua análise resultaram diversas conclusões, como por exemplo a diminuição do tempo de cura com o aumento da temperatura. Mas, também a resistência mecânica depende da temperatura elevada, ou seja, o seu valor máximo ocorre em apenas 24 h. Existe, porém, uma diminuição aos 28 dias. E, esta premissa ocorre para um tempo de cura superior a 1 hora. Do mesmo modo, os tamanhos de poros diminuem com tempo, mas são independentes da temperatura de cura [Rovnaník, (2010)].

Para as cinzas volantes, alguns investigadores [Vargas *et al.*, (2007) e Guo *et al.*, (2010)] analisaram o comportamento da resistência à compressão dos geopolímeros. O primeiro autor estudou o efeito ao longo do tempo e verificou a diminuição da resistência à compressão a partir dos 7 dias, independentemente das condições de cura. O segundo autor, também incidiu sobre as características da microestrutura dos materiais obtidos pela ativação alcalina. Deste estudo, resultaram diversas conclusões, nomeadamente o aumento da resistência à compressão, através do aumento da molaridade de  $\text{Na}_2\text{O}$  até 10%, e os geopolímeros, com maior temperatura de cura e menor tempo de cura e uma proporção  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 1,5 obtiveram uma resistência à compressão superior, relativamente a geopolímeros com condições de temperatura e tempo de cura contrárias. Outros autores avaliaram a durabilidade dos geopolímeros. Enquanto Thokchom *et al.* estudaram o efeito da exposição com ácido sulfúrico e com ácido nítrico e confirmaram uma mudança de cor nos geopolímeros, ou seja, os provetes expostos a ácido sulfúrico não mostraram qualquer mudança perceptível de cor, porém as amostras em contacto com o ácido nítrico exibiram uma cor atenuada de amarelo. Fernandez-Jimenez *et al.* observaram o efeito sobre a durabilidade de soluções agressivas, nomeadamente de água do mar, sulfato de sódio e soluções ácidas, e constataram que os provetes imersos nas diferentes soluções em estudo resistiram ao ataque químico ao longo do tempo [Thokchom *et al.*, (2009), Fernandez-Jimenez *et al.*, (2007)].

Vários investigadores [(Torgal *et al.*, (2005), Torgal *et al.*, (2007a), Torgal *et al.*, (2008), Torgal *et al.*, (2007b)] estudaram as lamas residuais e, num primeiro estudo, verificaram a influência do tempo e da temperatura de calcinação na reatividade dessas lamas e observaram um aumento da reatividade, quando as lamas sofreram um tratamento

térmico, através da calcinação. De seguida, analisaram as propriedades físicas e mecânicas dos ligantes obtidos por ativação alcalina e do estudo resultaram diversas conclusões, nomeadamente uma diminuição da retração das argamassas geopoliméricas, relativamente às argamassas com cimento Portland. Também estudaram a influência da molaridade do ativador de sódio e a substituição de uma percentagem de lamas por uma base de cálcio, na resistência à compressão de argamassas geopoliméricas e concluíram que a resistência à compressão das argamassas depende da concentração da base de sódio, da percentagem de substituição de lamas por hidróxido de cálcio e pela razão molar  $H_2O/Na_2O$ . Por fim, analisaram a durabilidade e possibilidade de contaminação ambiental dos ligantes obtidos por ativação alcalina. Assim, os ligantes obtidos mostraram alta resistência ao ataque ácido, exceto nas argamassas formadas por agregados calcários e expostas ao ácido sulfúrico e nítrico. Além disso, os resultados da contaminação permitiram aferir que não existe perigo para o ambiente.

No caso das escórias de alto-forno, Cheng e Chiu verificaram a resistência ao fogo dos geopolímeros obtidos pelo mesmo e por uma solução alcalina, nomeadamente o silicato de sódio e o hidróxido de potássio e concluíram que as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros dependiam da composição química do sistema, sobretudo do precursor, da solução alcalina e das adições [Cheng e Chiu, (2003)]. Qian *et al.* analisaram o efeito da imobilização de metais, caso do mercúrio e do zinco, na matriz de escoras alcali-ativadas e observaram a dependência da resistência à compressão, na estrutura dos poros e na hidratação da matriz, relativamente à baixa concentração (0,5%) de mercúrio e zinco [Qian *et al.*, (2003)]. Também Collins e Sanjayan [Collins e Sanjayan, (1999)] verificaram as propriedades mecânicas e trabalhabilidade do betão geopolimérico obtido por escoras alcalinas ativadas e repararam que o estado do ativador influenciava a perda de *slump* (consistência). Também as resistências eram semelhantes ao betão com cimento Portland e apresentaram maior fluência.

No trabalho realizado por [Ahmari e Zhang, (2013)] estudaram a produção de tijolos sustentáveis realizados a partir da geopolimerização de *mine tailings* de cobre. As diversas amostras foram criadas com uma solução de hidróxido de sódio e a consistência das amostras variavam. Depois, foram colocadas em vários moldes e compactadas a diferentes taxas de carregamento. A concentração da solução de hidróxido de sódio era 15 M e o teor em água variava entre 8 e 18%, bem como a pressão entre 0 a 35 MPa. De seguida,



caracterizaram as amostras, através de ensaios de compressão uniaxial, bem como as absorções de água, as perdas de massas, DRX, FTIR, SEM e ICP-MS. Perante os ensaios realizados, descreveram a durabilidade e o comportamento à lixiviação, através da eficácia na imobilização dos metais pesados e da lixiviação cinética, isto é, avaliaram o comportamento do alumínio, ferro, cobre e zinco através de um modelo reação/difusão. Em suma, o trabalho apresenta diversas conclusões, nomeadamente a imobilização dos metais pesados. Os tijolos imobilizam os metais pesados na sua estrutura e o modelo de reação/difusão é satisfatório para descrever o comportamento dos metais pesados.

No trabalho desenvolvido por Kiventera *et al.* estudaram a utilização de *mine tailings* resultantes da exploração do minério de ouro na formação de geopolímeros. Além do resíduo, utilizaram granulado de escórias de alto-forno e um ativador, o hidróxido de sódio. Antes das formulações, o resíduo foi caracterizado através da análise granulométrica, bem como a composição química e a sua fase. Durante o estudo, criaram-se diversas formulações, com objetivo de avaliar o teor em água na matriz do geopolímero, bem como o efeito das diversas concentrações do ativador no resíduo. Não existiam escórias do alto-forno. Também averiguaram o efeito do granulado de escórias de alto-forno e as diferentes concentrações de ativador no resíduo. Ao nível dos ensaios, realizaram-nos às propriedades mecânicas, às absorções de água, ao DRX e à FESEM. Em suma, o granulado de escória de alto-forno apresenta um potencial como co-ligante na ativação alcalina de resíduos resultantes da exploração mineira do ouro [Kiventera *et al.*, (2016)].

### **2.3.1.2. Materiais cimentícios**

Existem diversos trabalhos elaborados sobre os materiais cimentícios, nomeadamente em betões, em argamassas e pastas para enchimento das minas. No estudo elaborado por Lampreia e Veiga utilizaram lamas de pedra, lamas primárias e cinzas de caldeiras de biomassa. Esses resíduos foram utilizados em argamassas com diferentes composições, (5;10;15;20%), mas, as lamas de pedra foram utilizadas como substituto da areia, enquanto os resíduos restantes foram utilizados como aditivo em relação à massa de ligante. No entanto, realizou-se uma argamassa padrão, com um traço 1:4, onde foi utilizado cimento CEM II 32.5 e areia do rio. Com intuito de formular conclusões, realizaram-se ensaios sobre as argamassas no estado fresco e no estado endurecido. Assim, a maioria dos resultados obtidos com lamas de pedra foram superiores à solução padrão, enquanto os

resíduos resultantes não exibem vantagens em relação à argamassa de referência [Lampreia e Veiga, (2014)].

Parizotto e Piovesan utilizaram resíduo da cinza, resultante da indústria do papel e da celulose, na produção de argamassas com o mesmo traço, (1:6), mas com diferentes substituições da areia natural. Os ensaios no estado fresco e endurecido apresentam uma boa viabilidade técnica. Assim, a composição em estudo pode valorizar os resíduos [Parizotto e Piovesan, (2014)].

No artigo realizado por Onuaguluchi e Eren, estudaram-se os resíduos de cobre como um aditivo das argamassas de cimento, onde razão de A/C é igual a 0,485, ou seja, adicionaram em 0% (solução referência), 5% e 10% de resíduo. Na amostra de 5% criou-se outra argamassa, com uma pré-molhagem dos resíduos, de modo a estarem saturados. Para avaliação das argamassas, realizaram-se diversos ensaios, nomeadamente à compressão, à flexão, à abrasão, à absorção de água, ao ataque do ácido, à penetração dos cloretos e à consistência da argamassa. Da análise dos ensaios retiram-se diversas conclusões, nomeadamente na resistência, ou seja, obtiveram-se resistências superiores à da solução padrão, nos diferentes tempos de ensaio, mas a amostra pré-molhada mostra melhores resultados do que a amostra com resíduos secos. Além disso, a resistência à abrasão, ao ataque do ácido e à penetração dos cloretos, foi superior à argamassa padrão. No entanto, a absorção de água obteve altas taxas comparadas com a solução padrão [Onuaguluchi e Eren, (2012)].

No trabalho desenvolvido por Shettima *et al.* [Shettima *et al.*, (2016)] utilizaram os resíduos resultantes da exploração do minério ferro, como substituto do agregado fino em betão. Elaboraram diversos betões da classe C37 com uma razão de A/C igual a 0,5 e composições diferentes de resíduos, (0;25;50;75;100%) e um superplastificante. De modo a analisar os diferentes betões, realizaram-se diversos ensaios. Por exemplo, à compressão, à tração, ao módulo de elasticidade, à retração, à absorção de água, à penetração dos cloretos, à carbonatação e à resistência ao ácido. Daí que os diferentes ensaios expõem diversas conclusões, principalmente o módulo de elasticidade e a resistência à tração que é maior do que o betão de referência. Além disso, o betão com 25% deste resíduo corresponde ao que obteve o valor ótimo na resistência à compressão. Porém, o aumento da incorporação de resíduo aumenta a quantidade de água e diminui a trabalhabilidade do betão, (*slump test*), assim como a retração, a trabalhabilidade, a carbonatação e a perda de

massa, devido ao ataque do ácido. Por outro lado, a absorção de água e penetração dos cloretos aumentam. Em conclusão, esta solução é viável, porque permite reduzir os problemas ambientais, bem como os recursos naturais.

Alguns autores [Zheng *et al.*, (2016)] estudaram o pó de calcário e um redutor de água na pasta de enchimento de uma mina de cobre. Inicialmente, a pesquisa procurava estudar o efeito das dosagens do pó e do redutor na trabalhabilidade da mistura, bem como o efeito conjugado no desenvolvimento da força mecânica da pasta e a relação entre a força de compressão uniaxial e a microestrutura da mistura. Para observarem os objetivos anteriores, criaram uma solução padrão e quatro soluções diferentes, onde a dosagem de ligante, composta por cimento Portland (20%) e escória de alto-forno (80%), foi igual a 7% da massa de resíduo, enquanto a dose do pó era igual a 10% e a 22,5% da massa do rejeito e o redutor de água era igual a 0% e 2,5% da massa de cimento. A fim de estudar os objetivos propostos, realizaram diversos ensaios, nomeadamente o teste de trabalhabilidade por abaixamento, a medição da exsudação, da densidade, da resistência mecânica (à compressão), a difração de raios X e a porosimetria por intrusão de mercúrio. A fim de responderem aos objetivos propostos, obtiveram diversas conclusões, ou seja, que o pó de calcário e o redutor de água melhoram em diversos domínios, como é o caso da estabilização dos problemas ao longo do tempo (perda de resistência). Além disso, beneficia a densidade e o rendimento mecânico da mistura, não só a trabalhabilidade é melhorada até uma incorporação do pó até 10%, como o ensaio do abaixamento diminui. Do mesmo modo, os poros da pasta são menores com o aumento do tempo de cura, consequentemente a compressão uniaxial da pasta aumenta.

Kim *et al.* [Kim *et al.*, 2016)] estudaram os *mine tailings* de tungsténio como uma matéria-prima para uma argamassa leve. Por isso, definiram vários objetivos, nomeadamente o estudo das propriedades de engenharia e o comportamento à lixiviação, ou seja, verificaram a viabilidade técnica do resíduo como um recurso e, além disso, estudaram o resíduo como *filler* da mistura. Finalmente, avaliaram o efeito da areia nas características inerentes. Em relação às matérias-primas, utilizaram cimento Portland do tipo I como ligante, uma areia do rio como agregado fino, água destilada e os resíduos. Variaram a composição introduzindo 10, 20 e 30% em peso de resíduo, com uma razão de água entre 0,6 e 1. Na avaliação das amostras realizaram diversos ensaios, nomeadamente da consistência, do abaixamento, da exsudação, da compressão uniaxial e da lixiviação. Da

análise resultaram diversas conclusões, entre as quais, qual a argamassa mais indicada para o preenchimento de minas com uma estrutura complicada.

No estudo desenvolvido por Pereira de Oliveira *et al.* [Pereira de Oliveira, *et al.*, (2010)] estudaram a influência dos resíduos potencialmente reativos nas propriedades das argamassas. Os resíduos em estudo foram o vidro colorido de garrafas e a lama residual da mina da Panasqueira, porque ambos contêm elevados teores em sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Foram caracterizados através de uma difração de raios X (DRX) e de espectrometria de energia dispersiva (EDS), respetivamente. Além dos resíduos (vidro na forma de pó e lama calcinada) utilizaram cimento Portland CEM I 32.5 R, cal hidratada CL 80, areia do rio Tejo e água nas formulações. As argamassas foram caracterizadas no estado fresco, através das massas volúmicas, retenção de água, consistência pelo método de penetração e o comportamento reológico, enquanto no estado endurecido verificaram a resistência à tração na flexão, à compressão (aos 28 e 90 dias), o módulo de elasticidade, absorção de água por capilaridade e a retração livre. Os resultados permitem retirar diversas conclusões, nomeadamente a diminuição da quantidade de água com a incorporação dos resíduos, ou os resultados da resistência à tração e à compressão, que são idênticos aos 28 dias, enquanto aos 90 dias têm um acréscimo significativo na resistência.

No trabalho desenvolvido por Pacheco-Torgal *et al.* [Pacheco-Torgal *et al.*, (2008)] analisaram argamassas com ativação alcalina (geopoliméricas). Utilizaram uma lama residual resultante da exploração do tungsténio. Esta lama foi caracterizada através de DRX e de FTIR. Antes da sua utilização sofreu um tratamento térmico, a fim de atingir a reação de desidroxilação. Além do resíduo, a argamassa continha agregados, hidróxido de cálcio, solução alcalina de silicatos e água. Os agregados eram a areia, o pó de calcário e o granito e apresentavam uma relação 1,5 com o ligante. Ao nível de ensaios avaliaram a trabalhabilidade da argamassa, o tempo de presa, bem como a retração, absorção de água por imersão, coeficiente de absorção de água por capilaridade e também a resistência à compressão e o módulo de elasticidade. Deste trabalho resultam diversas conclusões, nomeadamente que a retração é menor relativamente às argamassas com cimento Portland. Além disso, os resultados mostram uma correlação entre a capilaridade, a absorção de água e a resistência à compressão.

Alguns autores [Benzaazoua *et al.*, (2004)] avaliaram o uso da pasta feita com rejeitos resultantes de exploração mineira de ouro. Analisaram a estabilização de metais pesados na

pastas, como por exemplo o arsênio presente no resíduo. Deste modo, realizaram diversos ensaios de caracterização do resíduo, nomeadamente testes de lixiviação, bem como a microscopia eletrônica de varrimento (MEV), espectrometria de raios X (EDS) e análise ao tamanho das partículas. Portanto, as misturas testadas continham diversos materiais, desde cal, resíduo, três tipos de cimento (cimento Portland, cimento de alta escória e cimento aluminoso). Durante o estudo realizaram ensaios de lixiviação com o intuito de avaliarem a estabilização química e compararem as diferentes misturas, mas também efetuaram medições eletroquímicas com o objetivo de estudarem a oxidação dos sulfuretos presentes nos resíduos, bem como ensaios de lixiviação dos resíduos, de modo a estudarem a sua solubilidade. Por fim, mostraram diversas conclusões como a viabilidade das pastas na resolução do problema da drenagem ácida da mina.

### **2.3.2. Valorização em materiais cerâmicos**

Alguns autores [Peng *et al.* (2014)] estudaram o comportamento da cristalização do vidro cerâmico, feito a partir de resíduos de tungstênio amorfo, bem como a otimização da temperatura. Analisaram o efeito da temperatura de cristalização na estrutura do vidro. Ao nível da composição, utilizaram estes resíduos e  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em teores correspondentes a 72, 7, 8, 6 e 7%, respetivamente. De seguida, cozeram as amostras a 950, 1000, 1050 e 1100 °C. Durante a caracterização das amostras, realizaram diversos ensaios tais como de difração de raios X, calorimetria diferencial de varrimento, microscopia SEM, FTIR e de resistência mecânica. Chegaram à conclusão que a temperatura ótima de cozedura era de 1050 °C, porque obtiveram uma boa estrutura e desempenho. Assim, estes resíduos podem ser aplicados em telhas cerâmicas ou em materiais de construção.

No estudo efetuado por Liu *et al.* analisaram o efeito de rejeitos de minas (*mine tailings*) de chumbo e zinco na fase de cristalização, bem como a morfologia dos poros e as propriedades mecânicas das espumas cerâmicas leves [Liu *et al.*, (2016a)]. As amostras eram constituídas por resíduos em diferentes percentagens de massa adicionada (6;12;18;24%), enquanto a razão das restantes matérias-primas era constante, nomeadamente barro vermelho (4), cinzas volantes (16) e borato de sódio (5). Após as formulações dos espécimes, realizaram diversos ensaios, nomeadamente à difração dos raios X, à calorimetria diferencial de varrimento, à flexão e à compressão. Concluíram que

o resíduo funciona como matéria-prima e agente formador da espuma, mas também influencia as estruturas dos poros e as propriedades de fabrico da espuma. Então, a dosagem mais indicada para a formulação da amostra é igual a 18% [Liu *et al.*, (2016a)].

Noutra investigação realizada pelos mesmos autores [Liu *et al.*, (2016b)], estudaram espumas cerâmicas com o mesmo resíduo (25%), barro vermelho (25%), areia siliciosa (40%) e borato de sódio (10%). Para isso, analisaram a viabilidade técnica do material, medindo a densidade, a absorção de água, a porosidade, a distribuição dos tamanhos dos poros, a condutividade térmica, a resistência à flexão e à corrosão, a diferentes temperaturas de fabrico. Durante a análise das diferentes propriedades concluíram que a melhor temperatura de fabrico era 980 °C para uma incorporação até 90% de resíduo, o que poderia resolver o problema das grandes quantidades de resíduos.

Taha *et al.* [Taha *et al.*, (2016a)] utilizaram os resíduos resultantes do processo hidrometalúrgico da calamina, que corresponde ao silicato hidratado de zinco e ao carbonato de zinco do minério de zinco, no fabrico de produtos cerâmicos. Para isso, estudaram a viabilidade do resíduo como matéria-prima para estes produtos. Assim, estudaram as amostras e os resíduos de modo a avaliarem o efeito da temperatura de cozedura no comportamento químico, mineralógico e ambiental, bem como as propriedades físicas e mecânicas e ainda caracterizaram o fumo libertado pelo processo de fabrico. Os resíduos em estudo foram dois, um dos resíduos resulta diretamente da exploração da calamina, (CPMT), enquanto o outro resulta de um projeto piloto, (TCPMT), onde é recuperado o chumbo residual do resíduo obtido anteriormente, devido aos problemas provocados pelo chumbo no meio ambiente. Ao nível de ensaios, realizaram a difração de raios X, a termogravimetria e o SEM-EDS. Os resíduos foram misturados com água de modo a terem um teor em humidade igual a 14% e, de seguida, são preparadas as amostras, e cozidas a diferentes temperaturas, 950, 1000 e 1050 °C. No tratamento de resultados, concluíram que o primeiro resíduo apresentava, na sua maioria, óxido de cálcio e de ferro e baixa quantidade de óxido de sílica. Também na composição mineralógica exhibe principalmente gesso, calcite e quartzo. Quando os resíduos são extraídos a altas temperaturas, ocorrem várias transformações. O gesso é convertido em anidrite. Em relação à porosidade e à absorção de água, decrescem com o aumento da temperatura de extrusão, enquanto a densidade aumenta.

No trabalho realizado por [Cetin, Marangoni e Bernardo, (2015)] estudaram as telhas de vidro cerâmicas leves com diversos resíduos, nomeadamente rocha basáltica, resíduo de boro resultante da exploração do borato e a cal de soda. As matérias-primas tradicionais utilizadas foram o calcário, areia silícica e a colemanite ( $\text{CaO}_3\text{B}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ ). Antes das formulações determinaram a composição química. Durante o estudo utilizaram quatro temperaturas de cozedura (850,950,1000,1050 °C), de modo a escolherem a temperatura ótima de cozedura. Mas, depende dos resultados obtidos para as diferentes caracterizações, nomeadamente o módulo de elasticidade, a absorção de água, a massa volúmica, a retração e a resistência à flexão. A microestrutura foi estudada através do SEM, enquanto a composição mineralógica determinada por DRX. Em suma, os resíduos estudados podem ser utilizados no produto em estudo e cozidos a uma temperatura de 1050 °C, com um patamar de cozedura de 30 min.

Alguns autores [Silva, *et al.*, (2014)] estudaram a viabilidade dos rejeitos do minério de ferro como aditivo na indústria cerâmica e, deste modo, utilizaram três rejeitos, um resultante do processo de flutuação e outros dois por separação magnética, de grosseiros e de finos. Para isso, adicionaram 0 e 5% de rejeito à argila comercial. Mas, antes da formulação, determinaram a densidade do resíduo pelo picnómetro de hélio e a composição química e mineralógica do resíduo e da argila, através de ICO-OES e DRX, respetivamente. Depois, as formulações foram cozidas a 950 °C com uma taxa de crescimento 3 °C/min. De seguida, determinaram as propriedades mecânicas do material, a resistência à flexão, a absorção de água, a porosidade e a massa volúmica. E, também verificaram a cor após a cozedura. Portanto, a adição de 5% de resíduo na produção de cerâmicos de vermelhos é uma técnica viável ao nível da sua produção e ao nível ambiental.

### **2.3.2.1. Tijolos**

A sustentabilidade neste segmento de produção é também assegurada através da incorporação de resíduos de outras indústrias pois contribui para uma redução da extração de argilas e evita-se a deposição em aterro dos referidos resíduos [Torgal e Jalali, (2010)].

Lingling *et al.* (2005) estudaram a substituição da argila por cinzas volantes, criando quatro composições diferentes, com 50, 60, 70 e 80% de cinzas volantes sendo a restante parte de argila. Ao nível da cozedura, fizeram-na a três temperaturas diferentes

(1000,1050,1100 °C). Os resultados obtidos foram superiores aos resultados dos tijolos padrão (tijolos sem resíduo), sobretudo na resistência mecânica, mostrando também baixa absorção de água e boa resistência ao gelo-degelo. Todavia a densidade dos tijolos diminuiu com o aumento da incorporação bem como a plasticidade da mistura [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

Vários investigadores Saboya *et al.* (2007) averiguaram a substituição da argila por subproduto da indústria de transformação de mármore. A substituição foi de 0 (tijolo de referência), 15 e 20% e foram cozidos a diferentes temperaturas. Na Figura 12 mostram-se os resultados obtidos para a resistência à compressão e absorção de água versus a temperatura de cozedura. Estes autores verificaram que o melhor resultado era o da substituição por 15% e cozidos a 850 °C, porque a composição de 20% já apresentava uma elevada absorção de água [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

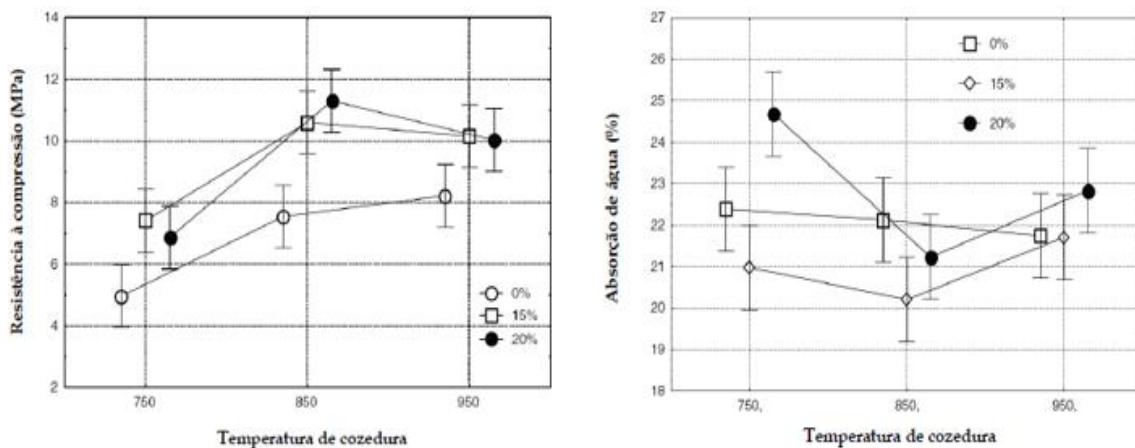


Figura 12 - Resistência à compressão e absorção de água vs a temperatura de cozedura [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

El-Malhallawy (2008) avaliaram os tijolos cerâmicos com elevada resistência aos ácidos onde a argila foi substituída por alguns resíduos minerais como o pó de granito, pó de caulino e escórias de alto-forno. Assim, a melhor composição seria 50% de pó de caulino, 20% de pó de granito e 30% de escórias de alto-forno, [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

Vários investigadores Ajam *et al.* (2009) avaliaram o comportamento dos tijolos cerâmicos, onde a argila foi substituída por fosfogesso em diferentes proporções (0, 5, 15,



25, 30, 40%). Ao nível de ensaios, mediram a resistência à compressão, a absorção de água, a lixiviação e a retração linear. De seguida, compararam os valores obtidos com os valores regulamentares e a melhor substituição seria de 30%, porque apresentava um desempenho aceitável em todos os ensaios [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

Samara *et al.* (2009) avaliaram os resíduos provenientes da dragagem de leitos de rios que recebem efluentes de indústrias poluentes, como carvão, ferro, aço, vidro e química. Começaram por verificar a concentração de metais pesados e compararam os resultados com os limites de referência da legislação francesa. Devido ao alto nível de metais pesados nos resíduos utilizaram uma calcinação a 650 °C para eliminação da matéria orgânica, bem como do ácido fosfórico e cal. Deste trabalho geraram-se compostos de fosfato de cálcio com baixa solubilidade. O material resultante da calcinação era um pó muito fino sem cheiro e a densidade era parecida com a da argila. O fabrico dos tijolos deu-se em contexto industrial, por isso, a substituição foi de 15% na areia. Assim, os resultados apresentados mostram um aumento da resistência à compressão, enquanto a porosidade e absorção de água diminuiu. A concentração de metais pesados está dentro dos limites regulamentares [cit. por Torgal e Jalali, (2010)].

Alguns autores [Taha *et al.*, (2016b)] estudaram a substituição da argila natural pelos resíduos da calamina na produção de tijolos. Averiguaram a viabilidade técnica dos tijolos, a partir de diversas caracterizações físicas, mecânicas, mineralógicas, microestruturais, ambientais e de durabilidade. Realizaram cinco composições diferentes, onde variaram os resíduos entre 0 e 40% e onde o resto correspondia à argila natural, mas em todas as amostras adicionaram 0,2% de carbonato de bário, para ligar os sulfatos solúveis e evitar o fenómeno da eflorescência. Ambos os provetes foram expostos a diferentes temperaturas de fabrico, 900, 950, 1000 e 1050 °C. Para avaliação dos modelos realizaram-se dois grupos de caracterização, onde a primeira corresponde à caracterização física, mecânica e da durabilidade, através da absorção de água, a distribuição dos poros, as eflorescências, a lixiviação dos metais, a resistência à flexão e a retração do tijolo cozido, enquanto a segunda conduziu à caracterização mineralógica e da microestrutura, através da difração dos raios X, de FTIR, SEM-EDS. Verificaram que o aumento da temperatura de fabrico melhorava a densidade e a resistência à flexão, enquanto diminuía a porosidade e a absorção de água e também verificaram que a densidade foi reduzida entre 9 e 15%. Relativamente à densidade padrão e ao nível da lixiviação constataram que havia alguns

metais pesados com valores abaixo dos limites permitidos pela norma NEN 7375. Em suma, os tijolos podem ser produzidos com uma incorporação de desperdícios de calamina até 30%.

Alguns autores avaliaram tijolos compostos por resíduos de hematite (entre 77 e 100%), cinzas volantes (entre 0 e 8%) e argila entre (0 e 15%). As amostras foram expostas a diferentes temperaturas, nomeadamente a 750, 850 e 950°C. Ao nível de ensaios realizaram-se a resistência à compressão, a absorção de água e a densidade aparente. Verificaram bons resultados com a mistura que continha 84% de resíduos, 6% de cinzas volantes e 10% de argila processada a uma temperatura entre 980 e 1030°C [Chen *et al.*, (2011)].

Zanini *et al.* [Zanini *et al.*, (2014)] observaram os materiais cerâmicos refratários, resultantes da adição da sílica residual proveniente da queima da casca de arroz. A argila caulínica era substituída a 5, 10 e 20%. A queima foi idêntica aos refratários comerciais, ou seja, começou a aquecer-se até uma temperatura igual a 150°C, com uma taxa de aquecimento igual a 5°C/min. Quando atingiu essa temperatura, manteve-se durante 10 min para eliminar a humidade superficial. Após este tempo, cresceu com taxa igual a 3°C/min, até atingir a temperatura de 500°C e manteve-se assim durante 10 min. Por fim, cresceu a ritmo igual 5°C/min, até atingir 1300°C, mantendo-se por 30 min, como se pode ver na figura seguinte. O arrefecimento foi feito dentro do forno de forma natural.

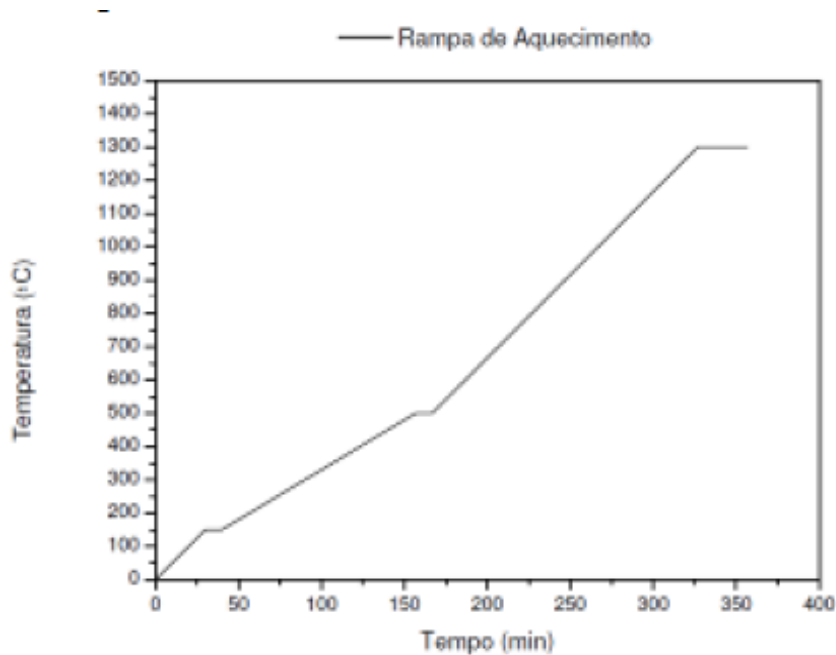


Figura 13 - Representação da temperatura e do tempo para realizar a queima dos tijolos refratários [Zanini *et al.*, (2014)].

Ao nível de ensaios, realizaram-se às propriedades mecânicas, nomeadamente, a resistência à flexão, à compressão e à tração. Além disso, mediram a retração linear, a absorção de água e a porosidade aparente. Durante a análise dos ensaios, concluíram que o acondicionamento da mistura podia ir até aos 65%, ou seja, podiam substituir a argila pelo resíduo até esse valor, mas o índice de plasticidade mostrou que a substituição só podia ir até aos 20%. Ao nível da resistência, apresentaram melhores resultados, no caso da substituição em 10 e 20%, enquanto o outro valor não apresentava grande variação. Relativamente à absorção de água e porosidade aparente, foi diminuindo com o aumento da incorporação de resíduo. Assim, o tijolo é menos poroso à superfície e isso aumenta a durabilidade do material, porque a resistência à penetração dos cloretos, escórias e fundentes é maior. Além disso, a retração linear da amostra não foi comprometida após a queima.

No trabalho realizado por Taha *et al.* [Taha *et al.*, (2016c)] estudaram a viabilidade dos tijolos com resíduo de carvão, ou seja, os tijolos fabricados tinham um resíduo tratado em que o resíduo sofreu uma descarbonização, designado por TCMT. O resíduo colocado nos restantes tijolos não tinha sofrido nenhum processo de tratamento, nomeado por CMWR. Na figura 14 mostra-se o processo adotado pelos autores referidos anteriormente.

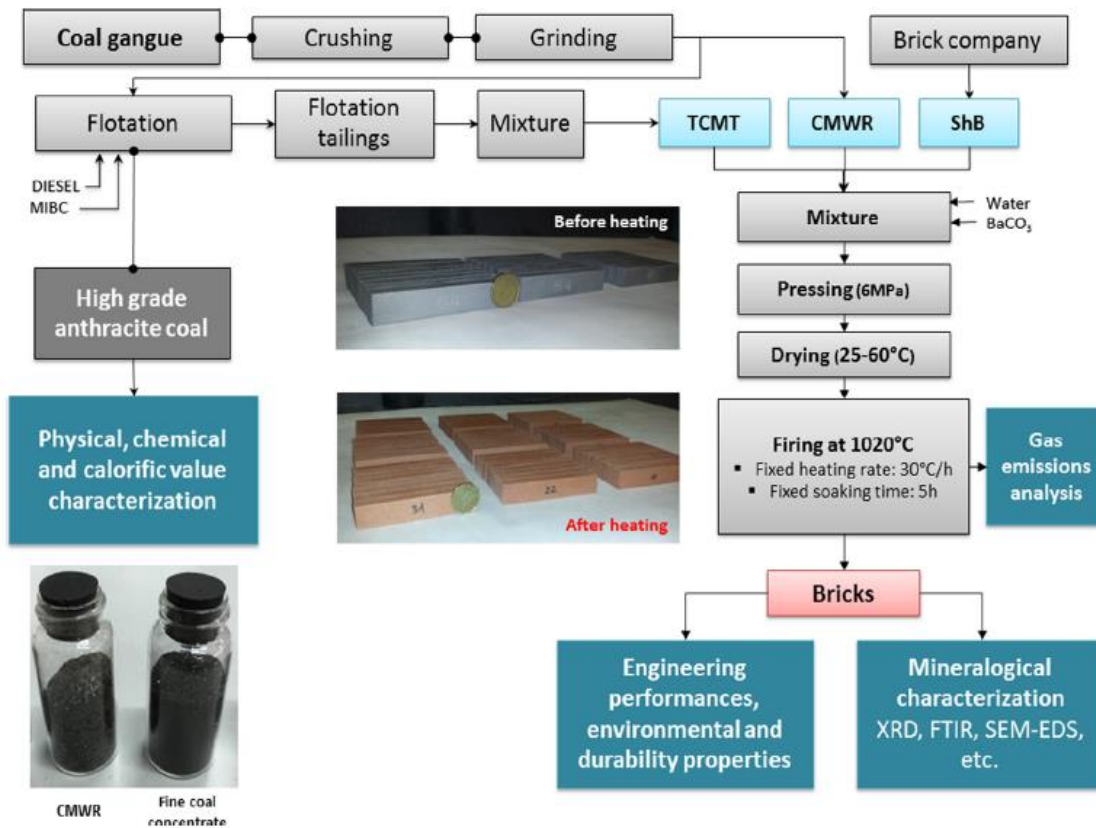


Figura 14 - Processo de produção dos tijolos com carvão e a respectiva caracterização [Taha *et al.*, (2016c)].

As diferentes misturas de resíduo e xisto (matéria-prima natural utilizada no fabrico dos tijolos), continham até 100% de massa de resíduo e eram misturadas com água. Durante a produção produziram-se dois tipos de provetes, os cúbicos e os cilíndricos, que foram utilizados na avaliação do comportamento de lixiviação. Após a cozedura, realizaram-se diversos ensaios, a resistência à flexão, a densidade aparente, a absorção de água e porosidade aparente, a retração seco-cozido, ensaios de eflorescências e dos sais solúveis, SEM, CT, MIP e testes de lixiviação. A partir dos ensaios anteriores, caracterizaram as matérias-primas, através das suas características físicas, químicas e mineralógicas, bem como o comportamento térmico e ambiental. Nos tijolos resultantes caracterizaram as propriedades físicas, mecânicas, químicas e mineralógicas. Além disso, o comportamento ambiental e a durabilidade foram analisados através de testes de lixiviação, lixiviação de metais, bem como testes de sais solúveis e de eflorescências e a estimativa

dos gases libertados. Chegaram à conclusão de que a produção de tijolos a partir do TCMT apresenta elevada resistência mecânica comparada com os tijolos de referência.

No estudo realizado por Marques e Vieira [Marques e Vieira, (2012)], verificaram o efeito da adição da lama de alumínio na produção de tijolos térmicos, ou seja, verificaram o efeito da lama na resistência térmica do tijolo, através da comparação entre tijolos referência (não contém resíduo) e tijolos com resíduo (adicionado 5%). O resíduo em estudo resulta da anodização e da lacagem de ligas de alumínio. As matérias-primas foram caracterizadas através de DRX, FRX, DTA/TG e dilatométrica. Através destes ensaios obtiveram informação sobre a composição mineralógica, química, distribuição do tamanho da partícula e do comportamento térmico, respetivamente. O estudo foi realizado em duas vertentes, em laboratório e em escala real, por isso avaliou-se a retração verde-seco e seco-cozido, bem como a absorção de água, a porosidade aberta, a densidade aparente, a porosimetria, a densidade real, a resistência à compressão, a condutividade térmica e o coeficiente de condução térmica. Em suma, o resíduo pode ser utilizado como aditivo, acabando por reduzir a condutividade térmica, permanecendo as restantes propriedades físicas e tenológicas dentro dos valores permitidos pelas normas. Na Figura 15 mostra-se o processo adotado pelos autores, para a produção dos tijolos.

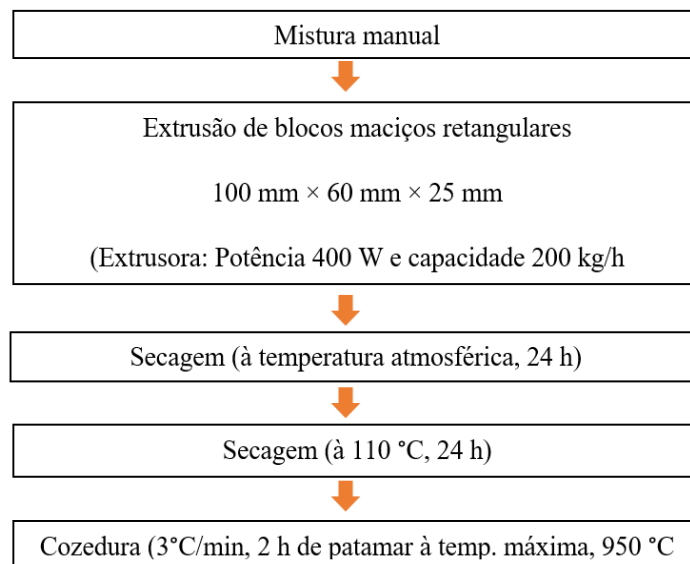


Figura 15 - Processo adotado para a produção de tijolos [Marques e Vieira, (2012)].

### 2.3.2.2. Agregados Leves

Ao nível dos agregados leves, existe uma variação de matérias-primas que podem ser naturais, como as escórias e as cinzas volantes, ou então resíduos resultantes da exploração de subprodutos, como é o caso dos resíduos da construção civil ou as escórias de alto-forno [Bastos, (2014)].

Pinto [Pinto, (2005)] estudou a viabilidade de lamas primárias, secundárias, *dregs* e *grits*, produzidas pela indústria do papel no fabrico de agregados leves. O investigador começou pela caracterização dos resíduos e, de seguida, passou para a sua incorporação. Posteriormente, realizou ensaios industriais. No final, realizou a caracterização dos produtos elaborados. Ao nível das formulações as lamas primárias estavam entre 5 e 30%, enquanto as lamas secundárias mudaram de 5 a 40%. Além disso, ambas as lamas foram misturadas com 5% de *dregs*, devido ao alto teor em cal, em que este teor é incorporado na matriz argilosa e, por isso, funciona como cobertura-capas do agregado. Ao nível dos resultados dos ensaios de caracterização, mostraram que a absorção de água reduziu bastante relativamente às amostras obtidas pela cobertura de *grits*.

Modolo [Modolo, (2014)] analisou a substituição parcial do pó de calcário pelas lamas de carbonato de cálcio, resultante da indústria da celulose, utilizado na produção tradicional de agregados leves. Devido à composição das lamas ricas em carbonato de cálcio, verificou-se que pode ser útil a sua aplicação como um agregado mineral no produto em estudo. Por isso, existe viabilidade técnica para a utilização das lamas como matéria-prima. Se a solução for aplicada na realidade, pode reciclar-se 3000 toneladas de lamas por ano, que deixam de ser depositadas em aterros e, além disso, existe benefício económico pela utilização das lamas porque reduzem os custos de exploração e de extração de recursos naturais.

No estudo elaborado por Yang, Cui e Qin, caracterizaram as propriedades e a microestrutura das diferentes produções de agregados leves, bem como o efeito da composição química e da temperatura de cozedura nas propriedades físicas dos agregados. Durante o estudo, produziram três composições diferentes a partir de três matérias-primas diferentes. Variavam as cinzas volantes entre 40 a 60% e também alteravam a areia de quartzo entre 30 a 10%, mas mantiveram o resíduo de ferro em 30%. Antes das formulações, determinaram a distribuição granulométrica, bem como a composição química das matérias-primas, mas também a plasticidade do resíduo. A cozedura ocorreu a

três temperaturas diferentes, 1210, 1120 e 1230 °C. Depois, determinaram o índice de *bloating*, bem como as propriedades físicas como a densidade real e aparente, a absorção de água durante 1h e 24h e a resistência à compressão. Também analisaram a fratura aparente, a composição mineralógica e a microestrutura interna das amostras. Em suma, as amostras classificaram-se como agregados leves e podem ser usadas como uma alternativa aos agregados naturais e aos resíduos através da sua reciclagem [Yang, Cui e Qin, (2014)].

[Loutou *et al.*, 2013)] analisaram agregados leves constituídos por lama de fosfato, resultante da exploração de fosfato e argila. Durante a investigação, começaram por caracterizar o resíduo, através DRX, SEM, FTIR e DTA/TG. Após a caracterização formularam quatro composições diferentes, onde variavam o peso da argila até 30% e foram cozidas a diferentes temperaturas, 900, 1000, 1100 e 1200 °C. Após a cozedura avaliaram as seguintes propriedades; retração seco-cozido, densidade, absorção de água e a porosidade, a resistência à compressão, a composição química e microestrutura, através de DRX e SEM. Em suma, o estudo apresenta diversas conclusões. Os agregados produzidos a 900 e 1100 °C podem ser aplicados em jardinagem e em hidroponia.

Alguns autores [Yliniemi *et al.*, (2017)] estudaram os agregados leves produzidos através de geopolimerização de resíduos de minas e compararam com agregados leves produzidos comercialmente (LECA), mas também produziram betões e argamassas com séries diferentes destes agregados, ou seja, uma série era constituída por agregados geopolimerizados enquanto a outra série era formada por agregados de LECA. Durante, a geopolimerização utilizaram quatro resíduos: as cinzas volantes provenientes de uma central termoelétrica e da queima de madeira e de turfa, bem como os *mine tailings*, resultantes da exploração de uma mina de ouro e de uma mina de cobre e zinco. Além disso, utilizaram uma solução de silicato de sódio, que funcionou como ativador alcalino. Durante a caracterização dos agregados, determinaram a distribuição granulométrica, bem como a massa volúmica, a baridade, a absorção de água e o volume de vazios. Após a produção de diferentes composições de argamassas, foram caracterizadas através do seu comportamento reológico, bem como se mediu a absorção de água e a capilaridade. O SEM foi usado para analisarem as secções transversais das amostras da argamassa. Por fim, realizaram a resistência à flexão e à compressão das argamassas, enquanto nos betões testaram a resistência à compressão e, em ambos, mediram o módulo de elasticidade.

Concluíram que os agregados produzidos têm capacidade para serem utilizados em argamassas e em betões.

Kavas *et al.* estudaram os agregados leves produzidos com diferentes tipos de resíduo de boro, resultante do seu processo de exploração. Além dos resíduos utilizaram argila e areia. Determinaram a composição química através do FRX e das análises térmicas (DTA/TG). A composição química do resíduo foi determinada através do ICP-OES, enquanto a da argila foi determinada através da AAS. Posteriormente, formularam duas composições diferentes, uma tinha resíduo e argila, enquanto a outra tinha resíduo, argila e areia. As amostras apresentavam um teor em água entre 20 e 22% e tinham uma forma esférica com diâmetros entre 8 e 10 mm. A cozedura ocorreu com uma taxa de aquecimento de 20 °C/mim e, após a cozedura, determinaram a porosidade aparente, a absorção de água, a densidade aparente, a massa volúmica e a resistência à compressão. Os autores verificaram ser possível a aplicação em jardinagem, geotecnia, horticultura e em isolamentos, devido à baixa resistência à compressão e à alta absorção de água [Kavas *et al.*, (2011)].



## *Capítulo 3*

---

### *Metodología Experimental*



### **3. Metodologia Experimental**

Pretendeu-se com este trabalho estudar a incorporação de resíduos em materiais de construção, nomeadamente em tijolos e em agregados leves. Deste modo, durante o estudo determinaram-se propriedades físicas e mecânicas dos tijolos enquanto nos agregados se determinaram algumas propriedades físicas. Inicialmente procedeu-se à caracterização das matérias-primas, ou seja, as matérias tradicionais utilizadas no fabrico dos materiais de construção e da nova matéria-prima (*mine tailings*) a incorporar na mistura. Finalmente, efetuou-se uma campanha de ensaios para o estudo das formulações.

#### **3.1. Introdução**

Para utilizar um resíduo é necessário caracterizá-lo, nomeadamente, a sua composição química e mineralógica, bem como o seu comportamento térmico e a sua distribuição dos tamanhos da partículas e também a sua toxicidade através de ensaios de lixiviação. Após realizada a caracterização anterior, passa-se para os estudos de valorização, devendo-se responder às questões seguintes:

- Definição das necessidades de pré-tratamento dos resíduos;
- Seleção da matriz cerâmica de incorporação adequada;
- Avaliação das alterações induzidas no processo de fabrico e nas caracterizações dos produtos finais;
- Elaboração de novos produtos.

#### **3.2. Caracterização das matérias-primas**

Neste trabalho utilizaram-se as matérias-primas utilizadas na produção de materiais cerâmicos estruturais, nomeadamente a areia, a argila vermelha e argila branca e também utilizou-se uma lama residual de uma mina (*mine tailings*). Na Figura 16 mostram-se as matérias-primas utilizadas no estudo.

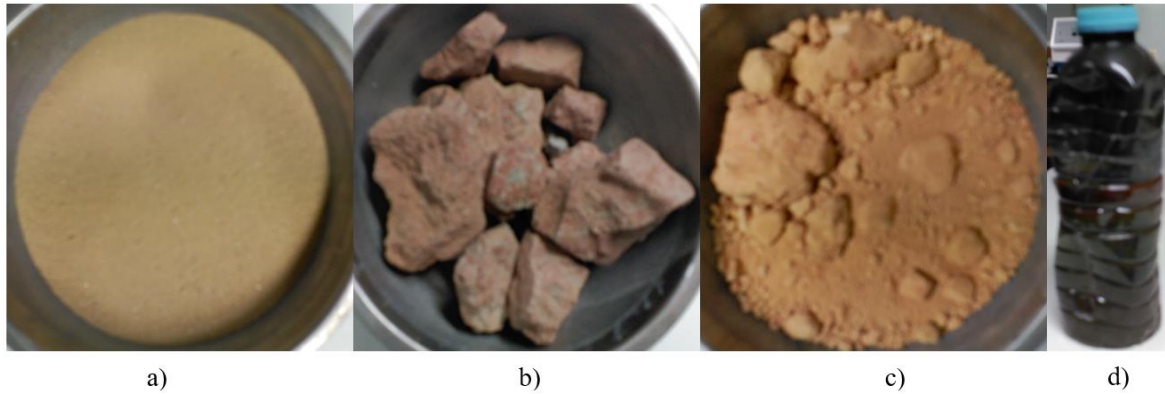


Figura 16 - Aspeto das matérias-primas: a) areia; b) argila vermelha; c) argila amarela e d) resíduo.

### 3.2.1. Caracterização granulométrica

Aqui utilizou-se dois métodos diferentes, ou seja a distribuição granulométrica por peneiração e a análise de distribuição granulométrica por sedimentação (Coulter). A distribuição granulométrica por peneiração foi utilizada na areia, segundo a NP EN 933-1: 2000 - Ensaio das propriedades geométricas dos agregados: Parte 1: Análise granulométrica - Método de peneiração. Na Figura 17 mostra-se o equipamento de peneiração e a série de peneiros utilizada na distribuição granulométrica.



Figura 17 - Equipamento de peneiração e série de peneiros utilizada.

Na Figura 18 apresenta-se a curva granulométrica da areia.

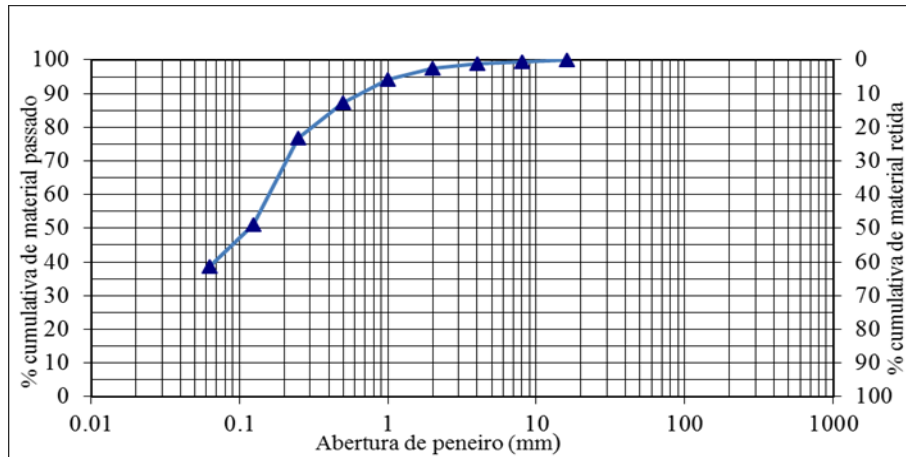


Figura 18 - Curva granulométrica da areia.

A distribuição granulométrica por sedimentação foi realizada para a argila vermelha, amarela e para o resíduo, devido às menores dimensões das partículas. Durante o ensaio neste equipamento, o feixe de luz atinge as partículas que se encontram a mover na célula de medida e parte da luz é difratada, transmitida ou absorvida. A luz do feixe de radiação pelas partículas, que se encontram em queda no líquido na célula de medição, é captada por um conjunto de detetores, sendo produzindo um sinal proporcional à intensidade da luz incidente. A relação da velocidade de queda das partículas com o seu diâmetro permite determinar a distribuição granulométrica [Ledo, (2016)]. Na Figura 19 apresenta-se um esquema de funcionamento semelhante por um analisador de difração laser.

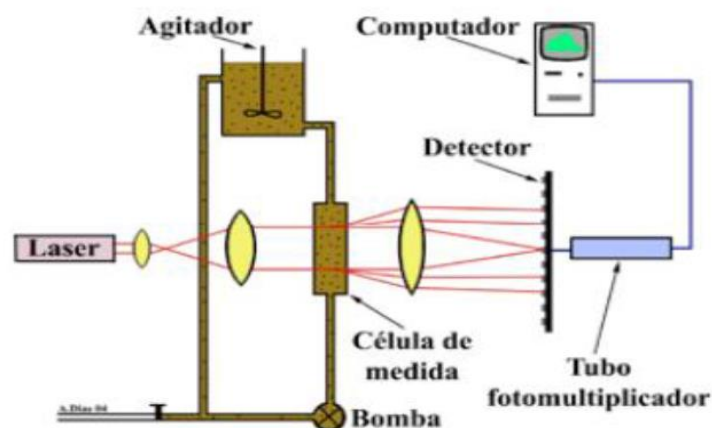


Figura 19 - Esquema de funcionamento de um analisador por difração laser [Ledo, (2016)].

O estudo das três matérias-primas foi realizado num equipamento Coulter LS230. Este equipamento opera com difração de radiação laser e permite a medida de partículas de 0,4 $\mu$ m a 200  $\mu$ m. As amostras foram desagregadas num almofariz. Realizou-se um corte e as partículas que ficavam abaixo do peneiro de 63  $\mu$ m eram utilizadas como amostra do ensaio. Nas Figuras 20, 21 e 22 mostra-se a análise granulométrica obtida pelo ensaio de Coulter, para a argila amarela, vermelha e para o resíduo, respetivamente.

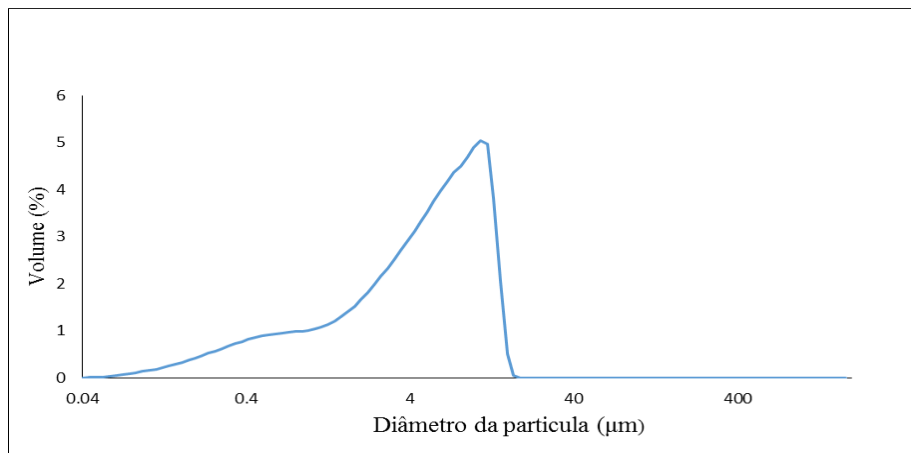


Figura 20 - Distribuição granulométrica da argila amarela.

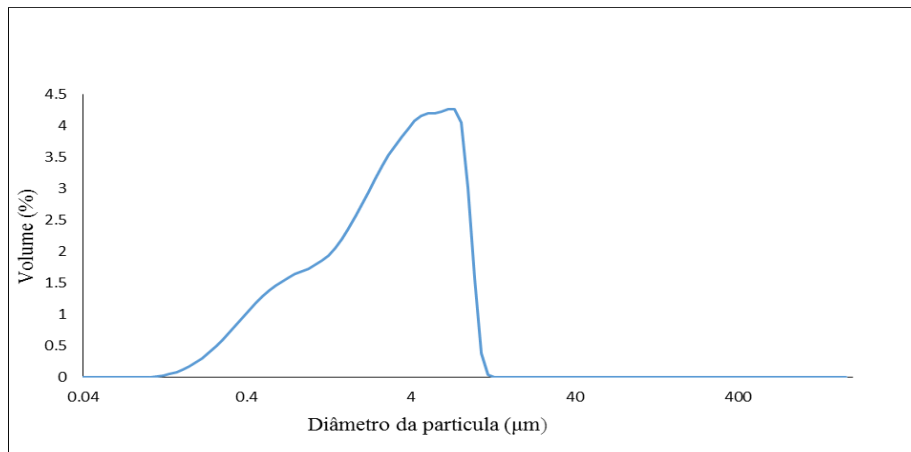


Figura 21- Distribuição granulométrica da argila vermelha.

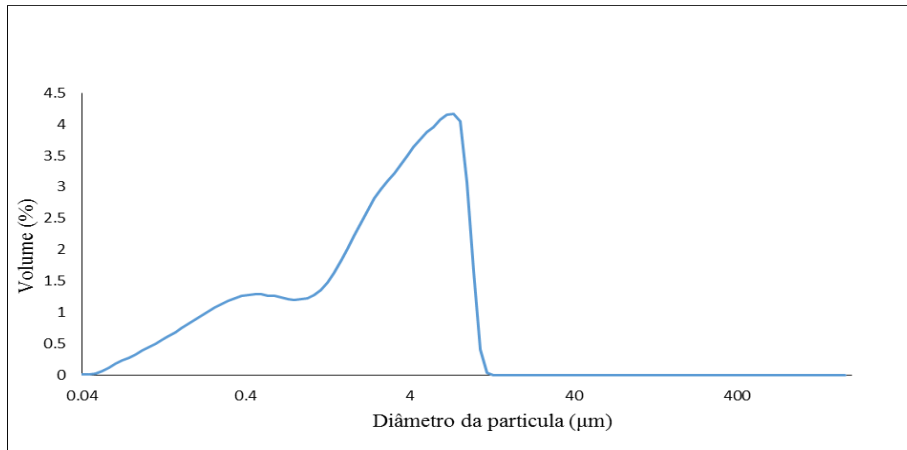


Figura 22 - Distribuição granulométrica do resíduo.

### 3.2.2. Caracterização composicional

Nesta caracterização realizaram-se três ensaios diferentes, fluorescência de raio X (FRX), difração de raios X (DRX) e análise térmica.

Através da FRX obteve-se informação relativamente à composição química qualitativa e quantitativa do material. O ensaio realizado não é um método analítico absoluto porque a concentração de um dado elemento é feita através de uma comparação, ou seja, a intensidade da radiação emitida por esse elemento é comparada com a intensidade da radiação emitida pelo elemento de uma amostra de referência. Este ensaio permite determinar a concentração de elementos leves (de maiores  $\lambda$ ) e a concentração dos elementos pesados (de menores  $\lambda$ ) através do disco fundido e da pastilha prensada [Ledo, (2016)].

Na Figura 23 apresenta-se um esquema de um espectrómetro de raios X. O ensaio de FRX foi aplicado ao resíduo e determinou-se a percentagem de cada elemento maior na amostra em estudo, bem como a concentração (em ppm) de cada elemento menor, usando um equipamento Panalytical Axios no departamento de geociências da Universidade de Aveiro.

Nas Tabelas 19 e 20, apresentam-se os valores obtidos para os elementos maiores e menores.

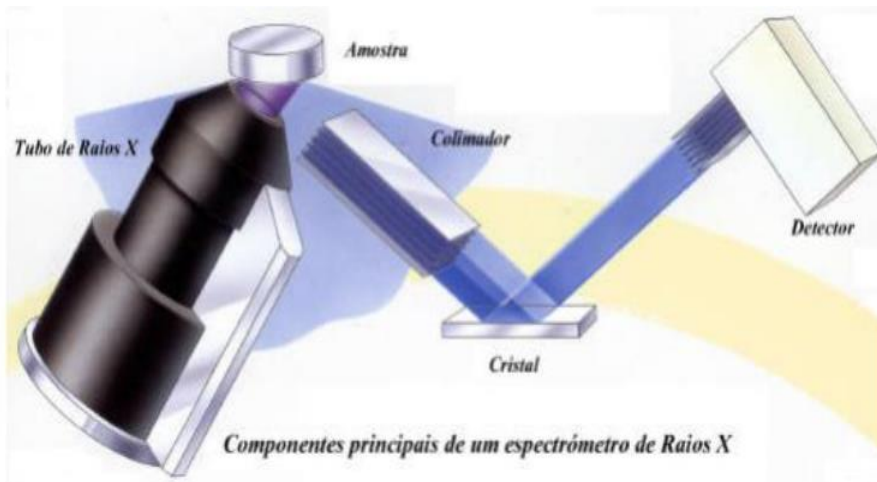


Figura 23 - Esquema de um espectrômetro de raios X [Ledo, (2016)].

Tabela 19 - Resultados do FRX para os elementos maiores presente no resíduo.

Matéria-Prima	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO
	(%)								
Resíduo	0,229	1,689	6,409	25,157	0,036	26,177	0,041	0,405	0,837
Matéria-Prima	TiO <sub>2</sub>	Cr	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr
	(%)								
Resíduo	0,094	0,015	0,068	19,237	0,192	0,310	0,001	Menores	0,003
Matéria-Prima	Sb	Ba	Pb	As	Ce	Co	Sn	V	LOI
	(%)								
Resíduo	0,003	0,008	0,140	0,196	Menores	0,037	0,022	Menores	18,680

A caracterização mineralógica foi realizada através da difração dos raios X (DRX) ou seja, permite identificar qualitativamente e quantitativamente, as fases presentes nas matérias-primas. O DRX classifica-se como uma técnica analítica, pois fornece informações precisas e detalhadas sobre a identificação dos minerais cristalinos presentes na amostra. Além disso, é uma técnica não destrutiva, rápida e versátil [Ferreira, (2010)]. Contudo apresenta uma desvantagem na sua aplicação, ou seja, não se aplica a minerais não cristalinos ou com ordem cristalina bastante reduzida. Uma substância cristalina é composta por átomos e estes estão colocados regularmente numa rede tridimensional.



Tabela 20 - Resultados do FRX para os elementos menores presente no resíduo.

Matéria-Prima	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
	(ppm)							
Resíduo	4,3	50,9	Maiores	Maiores	18,1	Maiores	Maiores	19,4
Matéria-Prima	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Nb
	(ppm)							
Resíduo	ND	Maiores	56,8	11,1	24,2	21,4	18,8	4,4
Matéria-Prima	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I	Cs
	(ppm)							
Resíduo	5,8	21,3	19,2	Maiores	Maiores	ND	27,1	ND
Matéria-Prima	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	W
	(ppm)							
Resíduo	17,8	44,6	16,6	ND	ND	ND	ND	ND
Matéria-Prima	Tl	Pb	Bi	Th	U			
	(ppm)							
Resíduo	7,9	Maiores	51,4	3,7	ND			

Em certas condições, os elétrons presentes nos átomos propagam a radiação de modo coerente o que origina, em certas direções, ondas difundidas em fase, ao mesmo tempo. Deste modo, o resultado da difração gera diagramas que diferem de mineral para mineral, mas dependem das características dos planos cristalinos do material [Ledo, (2016)]. Durante a emissão de um feixe monocromático de raios X, de comprimento  $\lambda$ , atinge os planos de uma rede cristalina, com ângulo  $\Theta$ , e ocorre difração se a distância percorrida pelos sucessivos raios refletidos nos sucessivos planos diferirem em  $n$  comprimentos de onda inteiros. Por isso, a difração de raios X segue a lei de Bragg [Ferreira, (2010)]:

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

Na Figura 24, mostra-se um esquema de um difratômetro de fonte linear e os seus componentes principais. Deste modo, a composição mineralógica, nomeadamente do resíduo, da argila amarela e da vermelha foi determinada através de um difratômetro Rigaku Geigerflex. Os ensaios foram realizados utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre e um intervalo de varrimento de 5-80° para as argilas, enquanto que, para o resíduo foi de 10-80°. A análise foi realizada à fração inferior a 63 $\mu$ m e, por isso, utilizou-se um almofariz para desagregar a matéria-prima e um peneiro de 63  $\mu$ m para realizar a peneiração da matéria seca numa estufa à temperatura de 40°C.

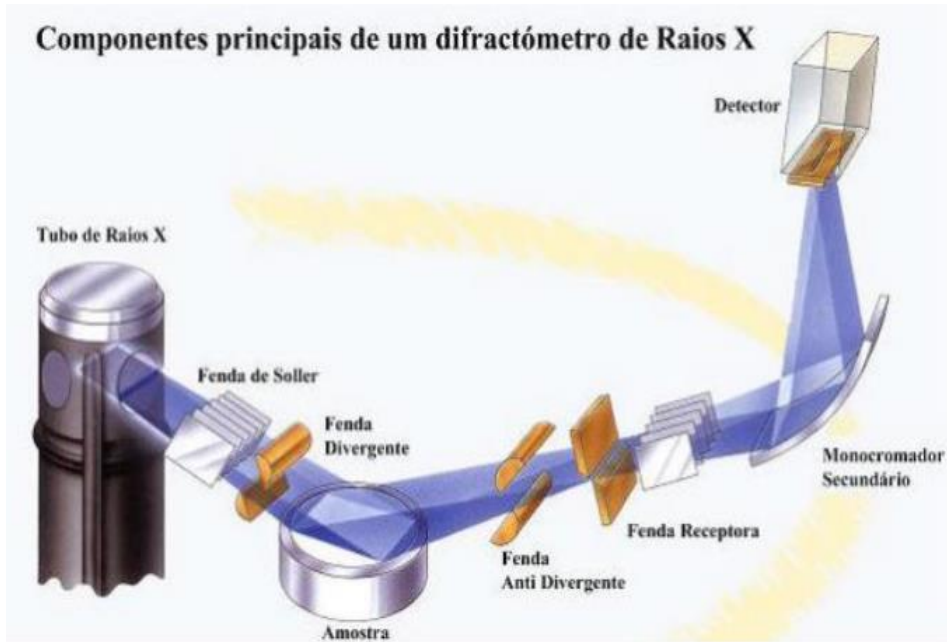


Figura 24 - Esquema de um difratômetro de fonte linear e os seus componentes principais [Ledo, (2016)].

Os difractogramas obtidos foram analisados, identificando-se os picos característicos dos minerais que constituem as amostras e determinado, semi-quantitativamente, a abundância dos minerais mais representativos. A semi-quantificação dos minerais presentes nas amostras foi realizada com base no método dos poderes refletivos. Por isso, descobriram-se as áreas dos picos máximos, para cada mineral, e dividiram-se pelos respectivos poderes refletivos. Os valores obtidos foram convertidos em percentagens relativas, perfazendo um soma igual a 100%.

Nas Figuras 25, 26 e 27, apresentam-se os difractogramas e a respetiva identificação dos minerais.

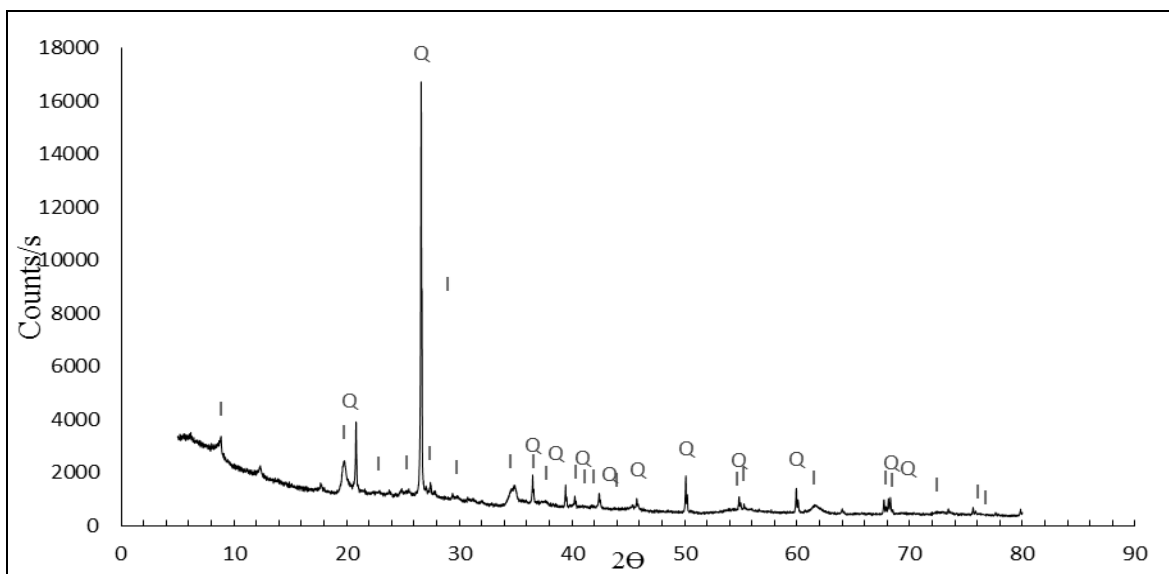


Figura 25 - Difratograma referente à argila vermelha. Legenda: Q - Quartzo; I - Ilite.

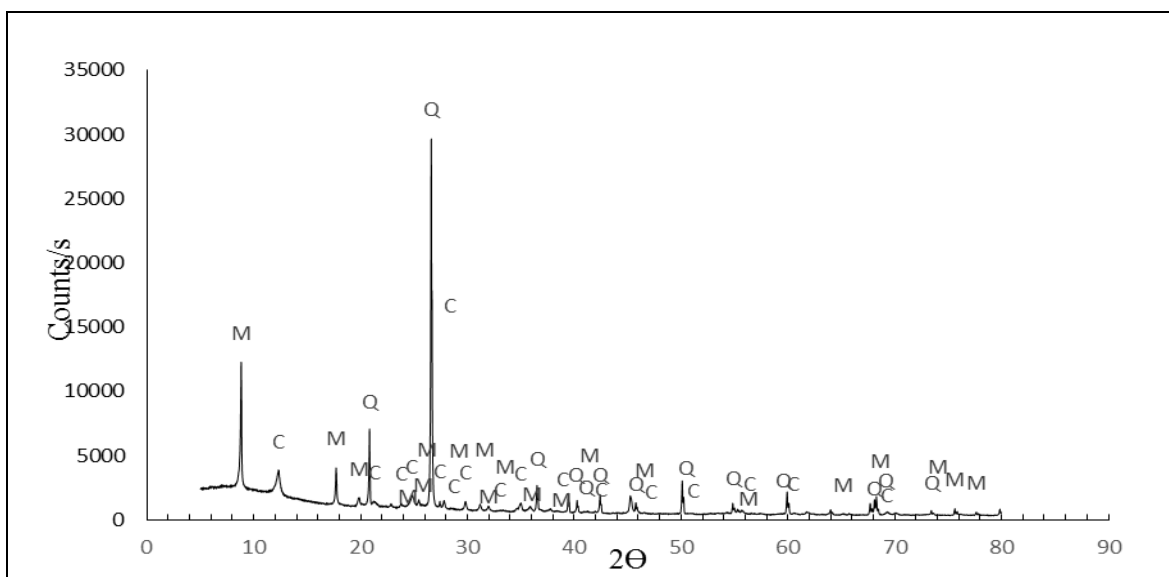


Figura 26 - Difratograma referente à argila amarela. Legenda: Q - Quartzo; M - Moscovite; C - Caulinite.

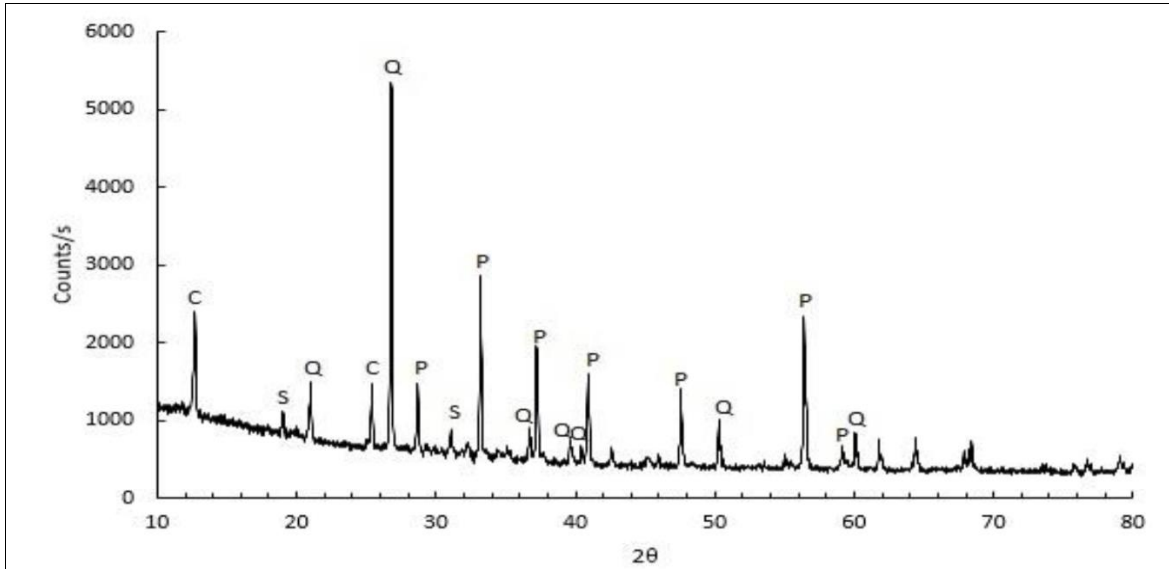


Figura 27 - Difractograma referente ao resíduo da mina. Legenda: Q-Quartzo; P- Pirite; S - Espinela; C - Clorite.

Recorreu-se a um conjunto de técnicas de análise térmica, designadamente, a análise térmica diferencial (ATD) e a termogravimétrica (TG), com objetivo de estudar o comportamento térmico dos materiais. Durante o aquecimento ou arrefecimento do material, a sua estrutura e a sua composição química sofreram diversas alterações, nomeadamente, fusão, cristalização, oxidação, decomposição, reação de transição, expansão, etc. Assim, a análise dos efeitos da temperatura permite obter informações importantes sobre a constituição das amostras [Torres, (2007)].

Através da técnica de ATD identifica-se as mudanças de energia que ocorrem num material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. Deste modo, a ATD recorre ao aquecimento simultaneamente de dois materiais, um conhecido e outro a amostra. Durante o ensaio é registado, de forma contínua, a temperatura do material de referência e a diferença de temperatura entre este e a amostra em estudo [Ferreira, (2010)]. Por isso, a diferença de temperatura pode ser positiva ou negativa e depende do tipo de reação. O caso da variação positiva está ligado a uma reação exotérmica em que existe uma libertação da energia interna do sistema sob a forma de calor e, conseqüentemente, a energia interna diminui. Existem fenómenos que requerem uma energia menor do que a energia inicial, nomeadamente a oxidação, a cristalização ou a transformação polimórfica. Se, pelo contrário, a variação é negativa significa que a reação é endotérmica, absorvendo uma

parte da energia fornecida ao sistema na forma de calor e provoca um aumento da energia interna. Existem fenómenos que requerem uma energia superior à inicial, como a decomposição química, a vaporização, a transformação polimórfica com passagem a uma estrutura de energia interna superior [Torres, (2007)].

A análise termogravimétrica é uma técnica que regista a variação da massa (ganho ou perda) em função do aquecimento do material e assinala decomposições térmicas ou outras reações com perda ou ganho de peso. Quando se conhecem as perdas de massa e os intervalos de temperatura a que acontecem, é possível avaliar a composição e estrutura do material em estudo [Ferreira, (2010)]. O conhecimento das variações de massa e das temperaturas correspondentes nos materiais argilosos, ajudam na identificação de minerais argilosos, mas também de minerais associados sob a forma de matéria orgânica, hidratos ou carbonatos [Torres, (2007)].

Os ensaios ATD/TG foram realizados em amostras cruas em pó, num aparelho Setaram Labsys TG- DSC 16 em atmosfera de ar com um ciclo de aquecimento dinâmico, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. É um sistema combinado onde se realizam os dois tipos de análise (ATD/TG), usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais. Na Figura 28 apresenta-se o resultado obtido para a análise ATD/TG no resíduo mineiro.

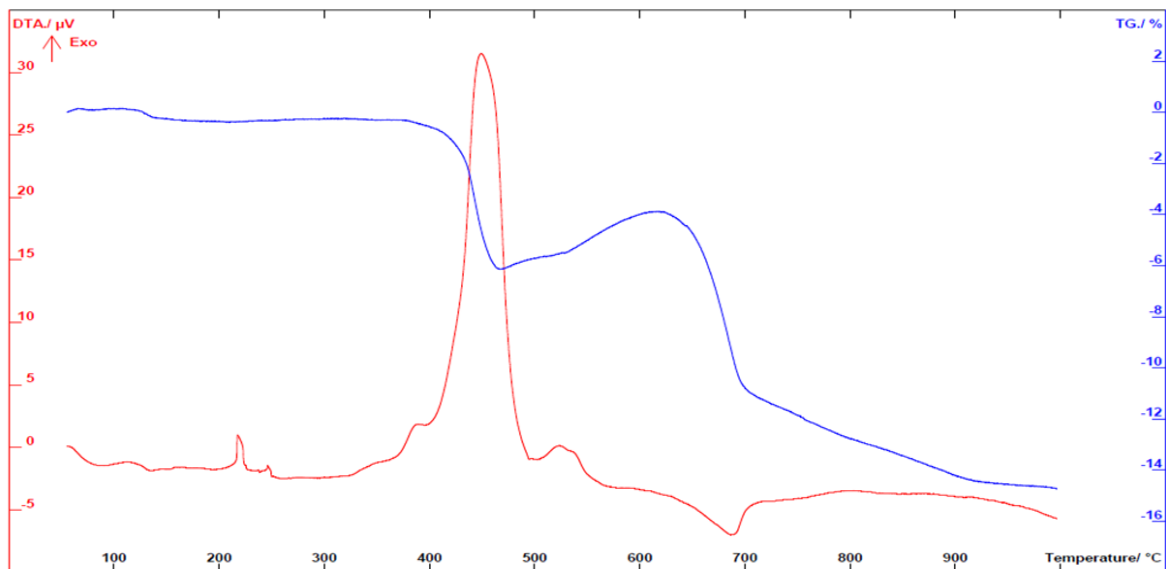


Figura 28 - Análise térmica diferencial e gravimétrica do resíduo mineiro.

### 3.3. Caracterização das formulações desenvolvidas

A primeira fase do trabalho começou com o desenvolvimento das formulações e caracterizações da pasta de cerâmica estrutural (tijolos) com e sem resíduos. De seguida, passou-se para o estudo da produção de agregados leves argilosos contendo resíduos mineiros, através de diversas formulações e respetiva caracterização.

#### 3.3.1. Cerâmica estrutural

A pasta de cerâmica para extrusão era formada por duas argilas, uma muito plástica (ilítica ou ilítico-montmorilonítica) de cor vermelha e outra pouco plástica (siliciosa) de cor amarela. Assim, a mistura final depende da plasticidade relativa de cada uma das argilas e, por isso, utilizaram-se duas argilas de diferente plasticidade, por causa do ajuste pretendido relativamente às condições de processamento [Ribeiro *et al.*, (2003)]. A argila vermelha corresponde à argila gorda, enquanto a argila amarela designa-se por argila magra, porque tem baixa plasticidade.

Realizada a caracterização das matérias-primas, passou-se para as formulações, ou seja, formularam-se quatro composições diferentes, como se pode ver na Tabela 21. Uma composição, a de referência, continha as três matérias-primas tradicionais, nomeadamente argila amarela, argila vermelha e areia, enquanto nas restantes composições substituiu-se uma parte de argila amarela pelo resíduo. Na Figura 29, mostram-se as diferentes matérias-primas utilizadas nas formulações bem como o seu estado de homogeneidade.

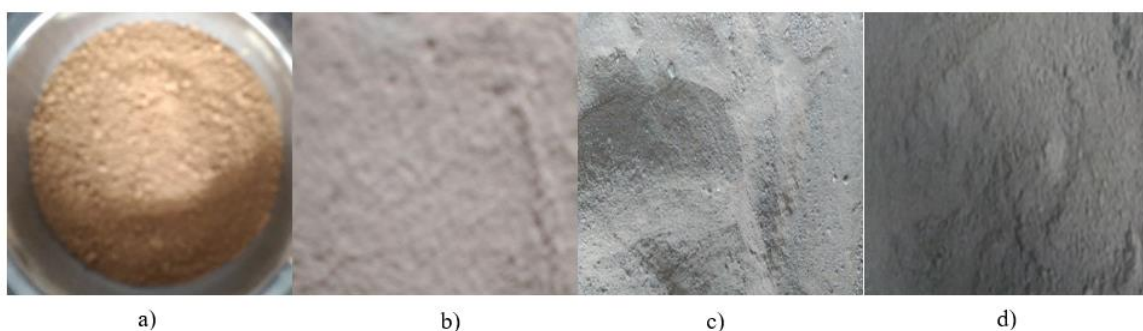


Figura 29 - Identificação das matérias-primas e seu estado de homogeneidade: a) argila amarela; b) argila vermelha; c) areia e d) resíduo.

Tabela 21 - Identificação das composições e respetiva constituição.

Composições	Matérias-primas (%)			
	Argila Amarela	Argila Vermelha	Areia	Resíduo
Mistura Padrão	60	30	10	0
MT 2,5%	57,5	30	10	2,5
MT 5%	55	30	10	5
MT 10%	50	30	10	10
MT 20%	40	30	10	20

Antes da conformação das pastas por extrusão, deve estudar-se o limite de plasticidade e a humidade de extrusão. Deste modo, deve-se definir o conceito de plasticidade, isto é, corresponde ao grau de deformação de uma massa até ela entrar em rutura [Ribeiro *et al.*, (2003)]. É uma propriedade fundamental no processo cerâmico porque influencia a conformação dos corpos cerâmicos [Ferreira, (2010)].

O limite de plasticidade foi avaliado segundo a Norma Portuguesa NP 143:1969 - Determinação dos limites de consistência. Durante o procedimento, pesou-se 150 g da mistura, onde as matérias-primas estavam secas numa estufa a 110 °C. mas, antes, as matérias-primas, nomeadamente as argilas e o resíduo, foram desagregadas e separadas num almofariz, até se obter uma granulometria semelhante. Depois, a mistura foi feita manualmente até ficar homogénea. De seguida, passou-se à adição de água até a pasta ficar com a trabalhabilidade desejável. De seguida, realizaram-se os rolinhos de pasta segundo a NP 143:1969 e pesaram-se os rolinhos mais a cápsula vazia ( $M_{C+PH}$ ). No fim, colocou-se o material a secar na estufa a 110 °C e, ao fim de 24 h, pesaram-se os rolinhos secos mais a cápsula ( $M_{C+PS}$ ). Assim calculou-se o limite de plasticidade pela equação seguinte:

$$W = \frac{(M_{C+PH} - M_{C+PS}) - M_C}{(M_{C+PH} - M_C)} \times 100$$

Outra propriedade que deve ser avaliada na conformação é a humidade de extrusão, ou seja, corresponde à humidade da pasta durante a realização da extrusão do provete. Por isso, a humidade de extrusão é critério básico em qualquer estudo cerâmico, porque influencia o comportamento reológico da pasta e, conseqüentemente, do produto final.

Normalmente, a humidade de extrusão de uma indústria cerâmica de barro vermelho anda na casa de 25% [Ferreira, (2010)].

Na Figura 30, apresentam-se as diferentes etapas, até obtenção dos rolinhos para medição do limite de plasticidade, enquanto na Figura 31 se mostra o equipamento de pesagem e as diferentes pesagens realizadas. Por fim, na Figura 32, exhibe-se os rolos húmidos e secos e a respetiva pesagem.

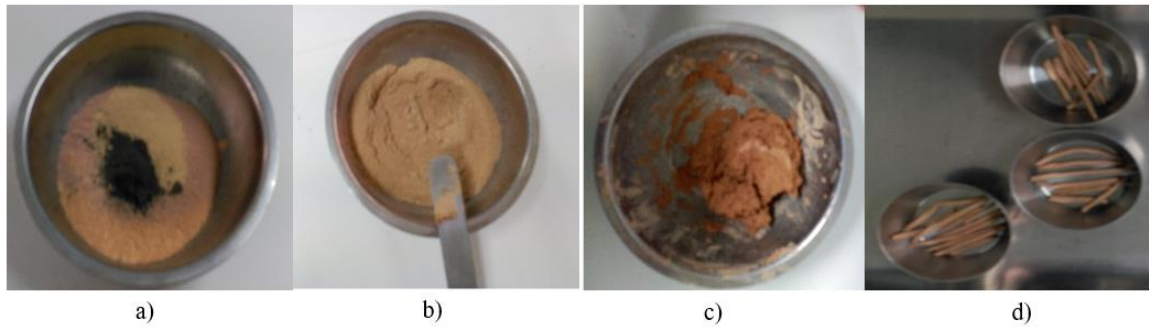


Figura 30 - Etapas até obtenção dos rolinhos: a) matérias-primas pesadas; b) composição homogeneizada; c) pasta preparada e d) produto final.

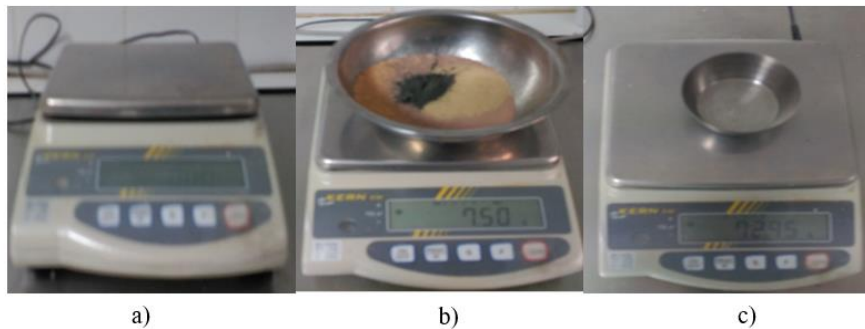


Figura 31 - Diferentes pesagens: a) equipamento de medição; b) pesagem das diferentes matérias-primas e c) pesagem da cápsula vazia.



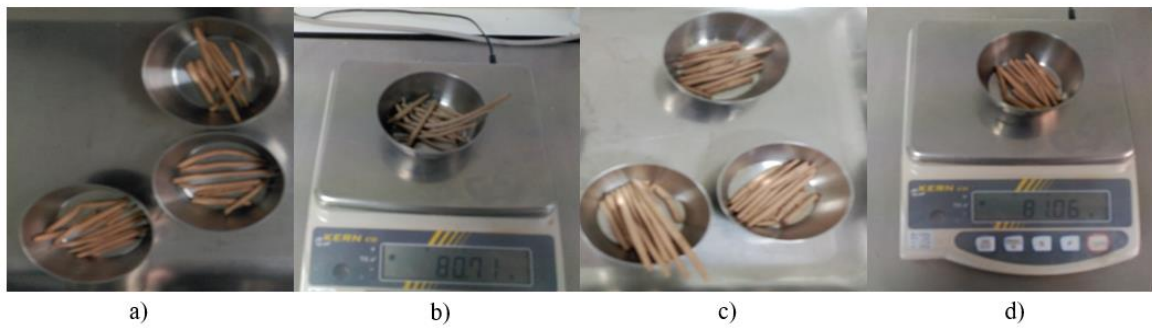


Figura 32 - Diferentes rolos ao longo do tempo: a) rolos húmidos; b) pesagem dos rolos húmidos; c) rolos secos e d) pesagem dos rolos secos.

Assim, a humidade de extrusão, começa com o registo do valor da pasta húmida depois de realizar a extrusão ( $P_h$ ). Seguidamente, coloca-se a amostra numa estufa a 110 °C e ao final de 24 horas volta a registar-se o valor da pasta seca ( $P_s$ ). Após o registo do valor, calcula-se a humidade de extrusão, como se pode ver na equação seguinte:

$$HE = \frac{P_h - P_s}{P_h} \times 100$$

Na Figura 33, observa-se a diferença entre a pasta húmida e a pasta seca.



Figura 33 - Diferença entre pastas durante a medição da humidade de extrusão: a) pasta húmida e b) pasta seca.

Calculado o teor em água, passou-se para a preparação das formulações, de modo a produzir os provetes para análise e adotou-se o seguinte procedimento:

- As composições produzidas foram calculadas para 1,5kg.
- Começa-se com as pesagens das diferentes matérias-primas, O saco da mistura é selado e a mistura é mexida manualmente, até ficar homogénea.
- Pesa-se a água, num recipiente, de acordo com o valor estipulado, mas superior ao limite de plasticidade que, neste caso, foi de 25%.
- Coloca-se a água no balde da misturadora. Depois, adiciona-se a mistura por diferentes fases no balde e mistura-se manualmente até ficar homogénea. No final, utiliza-se a misturadora, de modo a garantir que a pasta fica bem misturada.
- Por fim, armazena-se a pasta num saco plástico, mas antes de colocar a pasta no saco, passa-se por um tabuleiro semi-húmido, de modo a que a pasta não perca água. O saco é selado.

Na indústria da cerâmica estrutural, no caso dos tijolos, utiliza-se a conformação por extrusão [Ferreira, (2010)]. Esta técnica de produção apresenta uma elevada produtividade, no caso da produção de produtos com secção transversal constante (tijolo) e também permite uma boa homogeneização e saída do ar da pasta. Por isso, a plasticidade interfere na qualidade final dos produtos extrudidos. Assim, a extrusão deve ocorrer em pastas que tenham a máxima plasticidade, de modo a evitarem situações desvantajosas em termos de extrusão [Ribeiro *et al.*, (2003)].

A pasta é moldada a partir de um molde onde é aplicada uma força gerada pela ação de um parafuso sem-fim, que obriga a massa argilosa a evoluir no interior de um cone que possui um bocal no respetivo vértice, com forma e abertura de secção variáveis, de modo a proporcionar a obtenção de uma lastra. Durante a extrusão, a pasta é obrigada a avançar na direção paralela ao eixo do parafuso, por isso, também ocorre um fluxo de sentido contrário, devido ao escoamento do material entre a asa da rosca do parafuso e as paredes internas do cone [Ferreira, (2010)].

Durante o processo de extrusão, podem existir deformações ou laminações. No primeiro caso, o controlo é feito através da medição antes da secagem e após a secagem, por isso deve regular-se a velocidade de saída na zona onde existe defeito. Mas, as diferentes velocidades de saída da argila no molde provocam diferentes compactações da massa. Portanto, as zonas com menores pressões originam deformações e roturas de

secagem. Nas laminações podem ocorrer fissuras ou quebras do material devido às retrações diferenciais em diferentes partes das peças conformadas. Por isso a forma de evitar fissuras por laminação é melhorar o comportamento do material durante a secagem e redesenhar o molde ou melhorar a extrudabilidade da pasta [Ribeiro *et al.*, (2003)].

Os provetes conformados para a realização dos ensaios em cerâmicos foram conformados por extrusão. A extrusão foi realizada numa extrusora Netzch 250/05, com bocal de conformação de secção circular, com cerca de 1 cm de diâmetro. A lastra obtida na extrusão da pasta é colocada sobre tábuas goivadas e cortadas em provetes com cerca de 15 cm de comprimento. Na Figura 34, observa-se a extrusora utilizada no processo e as tábuas goivadas.

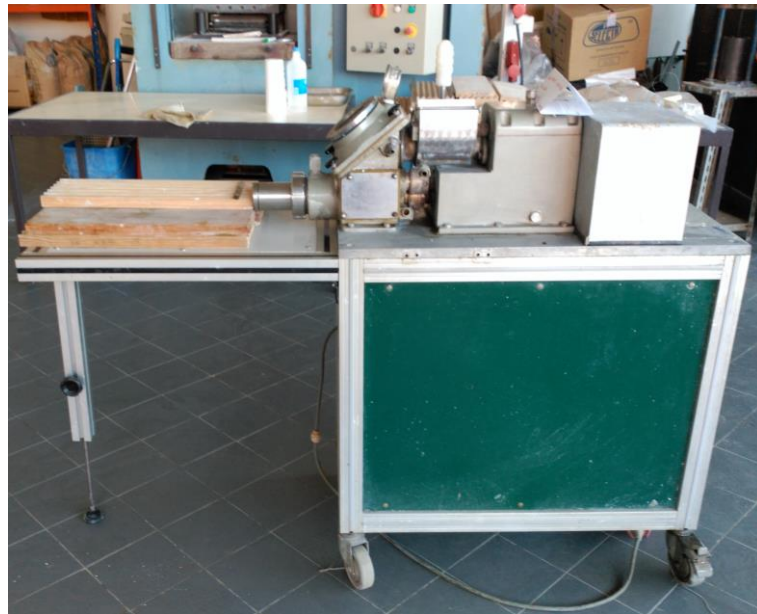


Figura 34 - Extrusora utilizada e as tábuas goivadas.

No final da produção dos provetes, estes foram identificados e numerados. A numeração romana identificava o tipo de composição, ou seja I identificava a mistura padrão, enquanto o II identificava a mistura com 5% de MT, o III identificava a mistura com 10% de MT e, por fim, o IV identificava a mistura com 20% de MT. A numeração ordinal em cada uma destas formulações correspondia à identificação do provete. Após a identificação, utilizou-se uma craveira para realizar uma marca de 10 cm em cada provete, para mais tarde avaliar a retração.

Depois da produção, passou-se para a secagem das peças. No trabalho realizado utilizaram-se duas secagens. A primeira secagem ocorreu à temperatura ambiente, durante 24 h, enquanto a segunda secagem ocorreu durante 24 h numa estufa a 100°C. Durante o processo de secagem foi garantida uma secagem uniforme.

Quando se realiza a secagem, o provete perde massa e o seu volume é reduzido. Por isso, a contração do corpo ocorre devido à evaporação da água existente entre as partículas argilosas e à aproximação das partículas. Porém, a uma certa altura, a contração do corpo abranda ou termina, porque as superfícies das partículas argilosas estão ligadas entre si. Quando o momento anterior chega, significa que se atingiu o teor de água crítico [Ferreira, (2010)].

Quando a quantidade de água é superior ao ponto crítico, pode ocorrer uma contração brusca e conseqüentemente origina defeitos, nomeadamente a distorção, o fendilhamento e até quebra do provete. Por isso, o processo de secagem deve ser realizado lentamente e de modo uniforme até se atingir o ponto crítico [Ferreira, (2010)].

Após a conclusão da secagem, passou-se para a cozedura. No trabalho realizado adotou-se 5 temperaturas de cozedura, nomeadamente, 850, 950, 1050, 1150 e 1200 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi sempre de 10 °C/min até à temperatura definida e depois manteve-se esta temperatura durante 1 hora (em patamar).

A cozedura é a etapa final de fabrico dos materiais cerâmicos, no qual os corpos adquirem as suas propriedades finais. Ao longo da cozedura, os produtos cerâmicos sofrem diversas transformações e estas estão dependentes dos minerais presentes nas matérias-primas. Portanto, as propriedades finais do produto cerâmico dependem das fases que se formam durante a cozedura [Ferreira, (2010)].

A temperatura de cozedura deve ser escolhida em função da matéria-prima e do objetivo do produto final. Durante esta etapa, podem aparecer alguns defeitos nos produtos cerâmicos, nomeadamente o inchamento, as eflorescências e o coração negro [Ferreira, (2010)].

Após a cozedura, passou-se para a caracterização dos provetes medindo a retração verde-seco e seco-cozido, bem como a perda de massa e a resistência à flexão, a absorção de água, a porosidade, a massa volúmica e o teor em sais solúveis. Identificaram-se ainda os provetes que formaram coração negro.

A perda de massa foi calculada para cada provete, através da seguinte fórmula registando-se, por isso, o peso após a secagem ( $P_s$ ) e após a cozedura ( $P_c$ ).

$$PM = \frac{P_s - P_c}{P_s} \times 100$$

A retração verde-seco corresponde à retração do corpo durante a secagem, enquanto a retração seco-cozido diz respeito à retração verificada num corpo durante a cozedura.

A retração verde-seco foi avaliada em todos os provetes, para cada uma das composições cerâmicas, enquanto a retração seco-cozido foi avaliada para o conjunto de provetes para cada temperatura e cada composição. As distâncias entre as marcas foram medidas com uma craveira com sensibilidade de  $\pm 0,01$  mm e as retrações foram determinadas através das seguintes fórmulas:

$$RVS = \frac{X_i - X_f}{X_i} \times 100$$

$$RSC = \frac{X_f - X_c}{X_f} \times 100$$

onde:

$X_i$  - Comprimento inicial, neste caso 10 cm

$X_f$  - Comprimento final, após secagem

$X_c$  - Comprimento final, após cozedura

A resistência dos provetes foi medida à flexão nos provetes cozidos e foram avaliados nas 5 temperaturas de cozedura. O ensaio foi realizado numa máquina universal de ensaios, Shimadzu - AG-IC 100kN, com célula de carga de 5 kN, velocidade de 10 N/s e com 10 cm de espaçamento inter-apoios. A resistência à flexão foi determinada com base na seguinte equação (para corpos cilíndricos):

$$RF = \frac{8FL}{\pi D^3}$$

Onde:

F - Força de rutura (N)

L-- Espaçamento inter-apoios (m)

D - Diâmetro do provete ao longo da superfície de rutura (m).

Os diâmetros dos provetes ao longo da superfície de rutura foram medidos com o auxílio de uma craveira, com sensibilidade de  $\pm 0,01$  mm. No tratamento de dados calculou-se a média aritmética e o desvio padrão para cada um dos casos. Na Figura 35, observa-se o equipamento de ensaio da resistência à flexão.

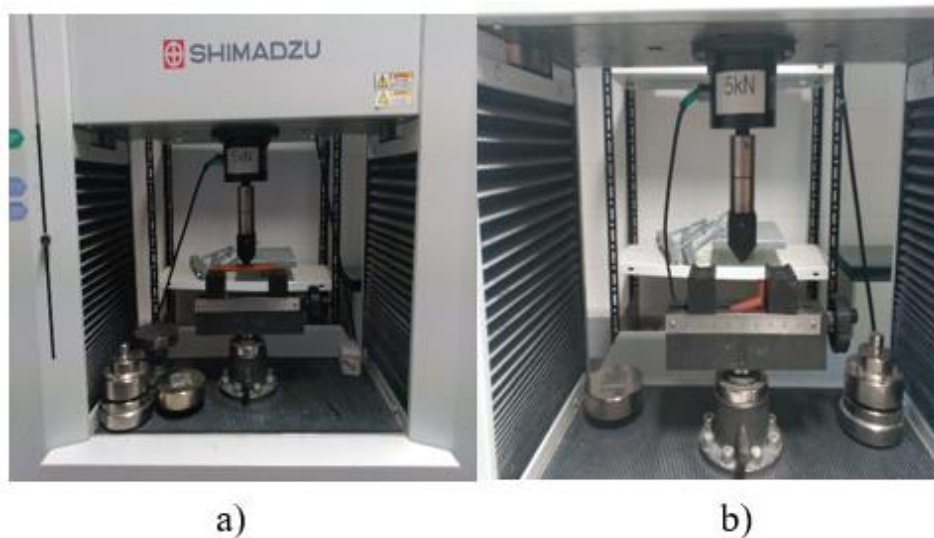


Figura 35 - Equipamento de ensaio da resistência à flexão: a) antes da rutura e b) após a rutura.

A absorção de água, a porosidade e a massa volúmica foram determinados nos provetes resultantes do ensaio de resistência à flexão. Por isso, colocaram-se os provetes a secar numa estufa a 110 °C por 24 h. Ao fim desse tempo, os provetes foram arrefecidos à temperatura ambiente durante 10 minutos, depois registou-se o peso do provete seco ( $P_1$ ). Após a pesagem, mergulharam-se os provetes em água fervente durante 5 h e, ao fim desse tempo, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente até fazer as 24 h. Estiveram 19 h à temperatura ambiente. No final desse tempo, os provetes foram retirados da água, limpos

com um pano humedecido (de modo a retirar a água na superfície) E, de seguida, foram pesados de duas formas distintas. A primeira foi em cima de balança ( $P_2$ ), enquanto a segunda foi pesado dentro de cesto, que estava dentro de água, mediu-se o peso imerso ( $P_3$ ). A absorção de água, a porosidade e a massa volúmica são dados por:

$$\%AA = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \times 100$$

$$PA = \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_3} \times 100$$

$$\rho_{rd} = \frac{P_1}{(P_2 - P_3) / \rho_w} \times 100$$

Foi também analisado o teor total em sais solúveis. Esta característica foi analisada em dois tipos de composições, a solução referência e a solução com 20% de resíduo. Além disso, escolheram-se as amostras cozidas a 950, 1050 e a 1150 °C. O procedimento adotado foi segundo a NP 80 - tijolos para alvenaria: Características e ensaios.

Durante a execução desta propriedade, registou-se também o valor da condutividade elétrica, antes da amostra filtrada ir para a estufa secar. Na Figura 36, apresentam-se alguns utensílios e os equipamentos utilizados.

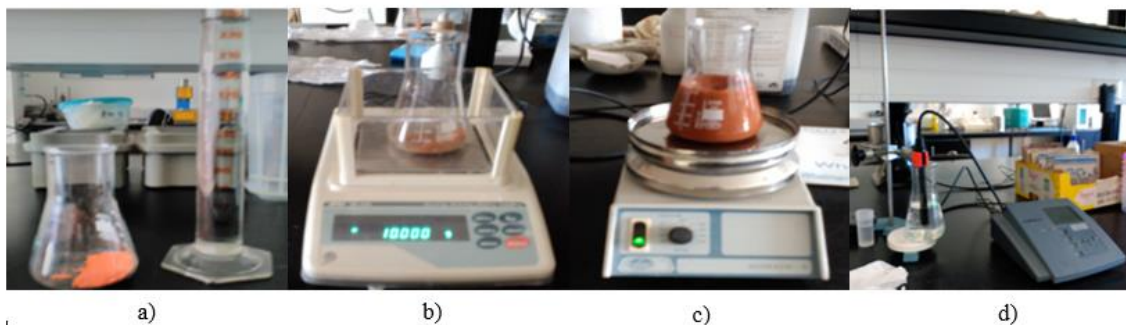


Figura 36 - a) balão de Erlenmeyer e proveta graduada; b) balança; c) agitador e d) condutivímetro elétrico.

### 3.3.2. Agregados leves

Durante a cozedura dos provetes, com 20% de resíduo e uma temperatura de cozedura de 1200 °C, para a cerâmica estrutural, observaram-se inchamentos e deformações, como se pode ver na Figura 37.



Figura 37 - Inchamentos e deformações ocorridas durante a cozedura em cerâmicos estruturais.

Como o inchamento verificado era idêntico, decidiu-se produzir agregados leves do tipo dos de argila expandida. Inicialmente, realizou-se um estudo preliminar e, por isso, produziram-se manualmente agregados leves em forma de bolas. Estes agregados tinham a mesma composição dos provetes com 20% de resíduo, mas ainda se adicionou óleo à composição em 0, 0,5 e 1%, para se provocar inchamento dos agregados. A composição utilizada foi a mesma utilizada na extrusão dos provetes e, por isso, determinou-se primeiro o teor em água, para depois adicionar o óleo à massa seca da composição.

A cozedura decorreu a duas temperaturas diferentes, a 1150 °C e a 1200 °C com 1 h de patamar e taxa de aquecimento igual a 10°C/min. Antes, as amostras foram secas numa estufa a 110 °C, durante 24 h. Quando se obtiveram as amostras cozidas, realizou-se um ensaio preliminar, enchendo-se um recipiente de água e colocando-se as amostras dentro de água, com o objetivo de observar se elas boiavam. Como o resultado não foi o esperado, mudou-se de estratégia, nomeadamente, em termos de:

- Equipamento de fabricação dos agregados;
- A forma de preparação das composições;
- As matérias-primas utilizadas nas composições;
- Na granulometria das matérias-primas.



Por isso, o equipamento utilizado na fabricação dos agregados foi um granulador, como se pode ver na Figura 38. Na preparação das composições, mudou-se a forma como se adicionava o aditivo (óleo), ou seja, era adicionado num borrifador diluído em água.

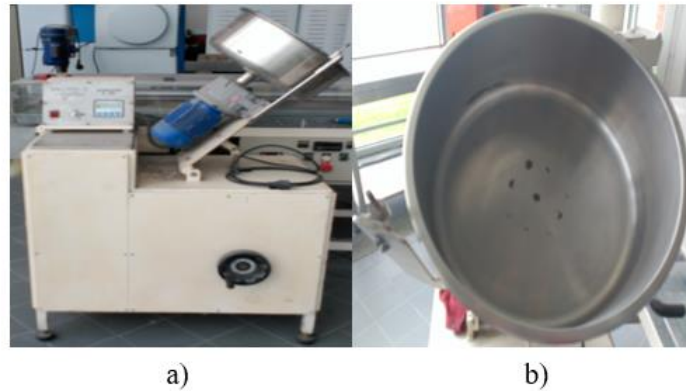


Figura 38 - Granulador: a) vista geral do aparelho e b) tambor do granulador.

No final a composição, misturada até ficar homogénea, era colocada durante 24 h numa estufa a 110 °C. Durante este trabalho, realizaram-se dez composições diferentes, como se pode ver na Tabela 22.

Tabela 22 - Composições utilizadas nos agregados leves.

Composições	Matérias-primas (%)						
	Argila Amarela	Argila Vermelha	Areia	Resíduo	Serrim	Filler de Calcário	Óleo
AG-I	40	40	-	20	-	-	2,5
AG-II	30	50	-	20	-	-	2,5
AG-III	30	30	10	30	-	-	5
AG-IV	40	30	10	20	-	-	5
AG-V	40	30	10	20	-	-	2,5
AG-VI	-	80	-	20	-	-	10
AG-VII	80	-	-	20	-	-	10
AG-VIII	40	40	-	20	-	-	10
AG-IX	70	-	-	15	15	-	10
AG-X	70	-	-	15	-	15	10

As amostras AG-I;II;III e IV não tiveram as matérias-primas peneiradas e não foram misturadas com óleo, ou seja durante a granulação o óleo foi adicionado num borrifador, que estava diluído em 100 ml de água. No final da granulação, foram secos numa estufa a 100 °C durante 24 h. Após a secagem, foram cozidos a duas temperaturas diferentes, um lote de agregados cozidos a 1200 °C com uma hora de patamar e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto outro lote foi cozido a 1150 °C com duas horas de patamar e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Antes da granulação, as restantes amostras foram misturadas com água (25%) e óleo, primeiro colocou-se a água e o óleo, depois misturou-se até estar homogénea e foi colocada dentro duma estufa a 110 °C durante 24 h. Ao fim desse tempo, foram desagregadas num almofariz e peneiradas num peneiro de abertura 1 mm. Realizou-se a granulação, neste caso o óleo era adicionado num borrifador, mas estava diluído em água com a mesma quantidade de óleo. De seguida, as amostras foram secas numa estufa a 100 °C durante 24 h. Ao nível da cozedura, a composição AG-V foi cozida nas mesmas condições das amostras AG-I;II;III e IV, enquanto as restantes foram cozidas a 1150 °C com duas horas de patamar e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As matérias- primas de AG-VIII; IX e X foram passadas num peneiro de abertura 1mm.

Todas as composições foram caracterizadas, em termos da massa volúmica e da absorção de água, de acordo com a NP EN 1097-6:2003 - Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados: parte 6 - determinação da massa volúmica e da absorção de água.

A massa volúmica e a absorção de água foram determinadas através do método do picnómetro para partículas de agregados de dimensão entre 0,063mm e 4mm, de acordo com a norma referida anteriormente [NP EN 1097-6, (2003)].

## ***Capítulo 4***

---

### ***Apresentação e Discussão de Resultados***



## 4. Apresentação e Discussão de Resultados

### 4.1. Efeito da incorporação dos resíduos em cerâmicos de construção

#### 4.1.1. Limite de plasticidade e humidade de extrusão

O estudo dos cerâmicos estruturais começou com avaliação da etapa de preparação da pasta e conformação. Neste estudo, começou por avaliar-se o limite de plasticidade e a humidade de extrusão. O limite de plasticidade indica a quantidade mínima de água abaixo da qual o material deixa de ser plástico. Deste modo, o limite de plasticidade, como se pode ver na Tabela 23, serve como orientação para a humidade de extrusão. Assim, a humidade de extrusão é o valor de água usado para conseguir uma boa extrusão e tal como se verifica na Tabela 24, o valor de humidade de extrusão pode variar de composição para composição. Para isso, avaliou-se o efeito da incorporação do resíduo na pasta, ou seja, analisou-se o efeito que a introdução de resíduo teve sobre a quantidade de água a adicionar à pasta cerâmica. A quantidade de água adicionada em cada composição tem influência sobre a plasticidade e também sobre a retração na secagem.

Tabela 23 - Limite de plasticidade obtido para as cinco composições.

Composições	W (%)
Mistura Padrão	17
MT 2.5%	17
MT 5%	17
MT 10%	18
MT 20%	16

As misturas com 0, 2,5 e 5% de resíduo (MT), mostram ter o mesmo limite de plasticidade (pouca quantidade de MT). A mistura com 20% MT necessita menos água que a mistura padrão (MP) pois tem menor quantidade de argila amarela. As argilas são componentes das misturas que necessitam mais água (partículas muito finas). Quando se substitui argila por MT, a pasta cerâmica necessita menos de água para ser trabalhável. Relativamente à composição com 10% MT, o valor registado pode ser apenas devido a um

erro de operador mas de qualquer forma pode-se dizer que a introdução deste resíduo não afeta muito este parâmetro (situa-se a  $17\% \pm 1\%$  entre 0 e 20% de MT).

As pastas cerâmicas (PC) com 5% e 10% MT e também a padrão não mostram diferenças na humidade de extrusão. No entanto, a pasta cerâmica com 20% necessita de menos água para a extrusão pelas mesmas razões referenciadas no limite de plasticidade.

Tabela 24 - Humidade de extrusão obtida para as quatro composições.

Composições	Humidade de extrusão (%)
Mistura Padrão	22,4
MT 5%	22,0
MT 10%	22,3
MT 20%	20,7

#### 4.1.2. Avaliação da secagem e cozedura dos cerâmicos

A secagem foi avaliada através da retração verde-seco, que está relacionada com a quantidade de água que a pasta contém. A água dentro das pastas mantém as partículas separadas e, com a saída de água, a retração termina quando as partículas se encostam entre si. Os dados relativos à retração linear, determinada nos provetes secos e também nos cozidos a diferentes temperaturas, estão compilados na Tabela 25. A Tabela 25 e as Figuras 39 e 40 mostram os valores da retração verde-seco e seco-cozido para as diferentes pastas cerâmicas estudadas. A Figura 40 mostra os provetes antes e depois da secagem.

Na retração verde-seco observa-se uma tendência praticamente constante da pasta padrão para a pasta com 10% MT. Este comportamento deve-se ao facto das pastas terem sido extrudidas com a mesma quantidade de água. A pasta com 20% MT contendo menor quantidade de argila por substituição por MT precisou de menos água e, desta forma, apresenta uma menor percentagem de retração. De facto a composição com 20% MT foi extrudida com menor quantidade de água.

Durante a secagem dos provetes não existiram empenos. Os corpos cerâmicos mantiveram-se direitos e não houve encurvamento da secção. Além disso, não apresentaram também fissuração devido à eliminação da água.

Tabela 25 - Valores da retração verde-seco e seco-cozido.

Composições	Retrações (%)					
	Verde-seco	Seco-cozido				
		850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	6,89 ± 0,87	0,20 ± 0,06	0,76 ± 0,51	2,29 ± 0,28	5,79 ± 0,14	5,64 ± 0,02
MT 5%	6,18 ± 0,70	0,10 ± 0,04	0,15 ± 0,09	2,25 ± 0,33	-	-
MT 10%	7,38 ± 0,74	0,18 ± 0,03	0,45 ± 0,12	2,28 ± 0,50	5,58 ± 0,22	5,29 ± 0,08
MT 20%	7,26 ± 0,81	0,16 ± 0,08	0,53 ± 0,33	4,51 ± 0,15	3,70 ± 0,35	-

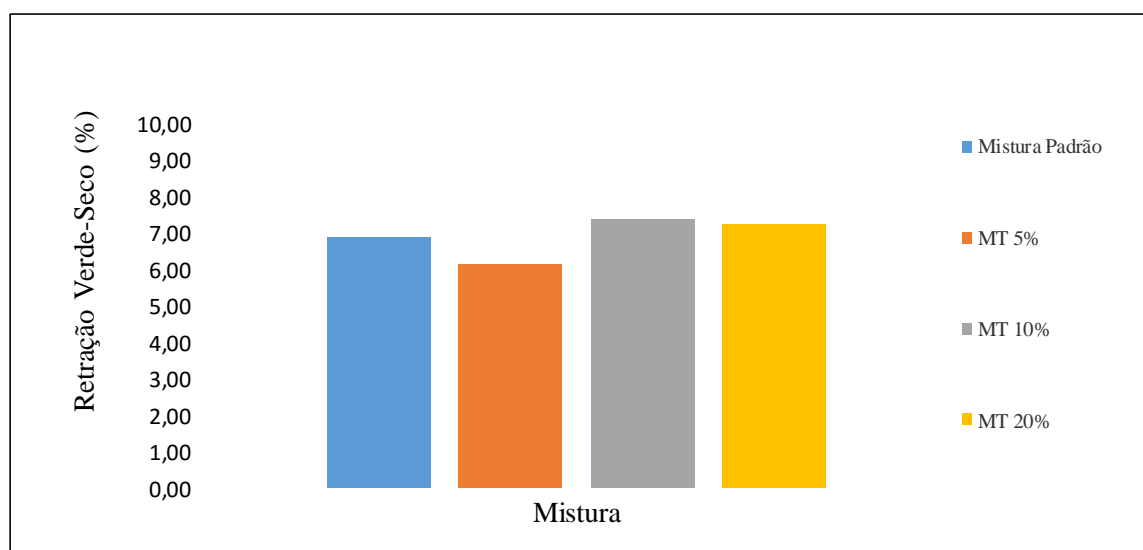


Figura 39 - Variação da retração verde-seco das pastas em estudo.

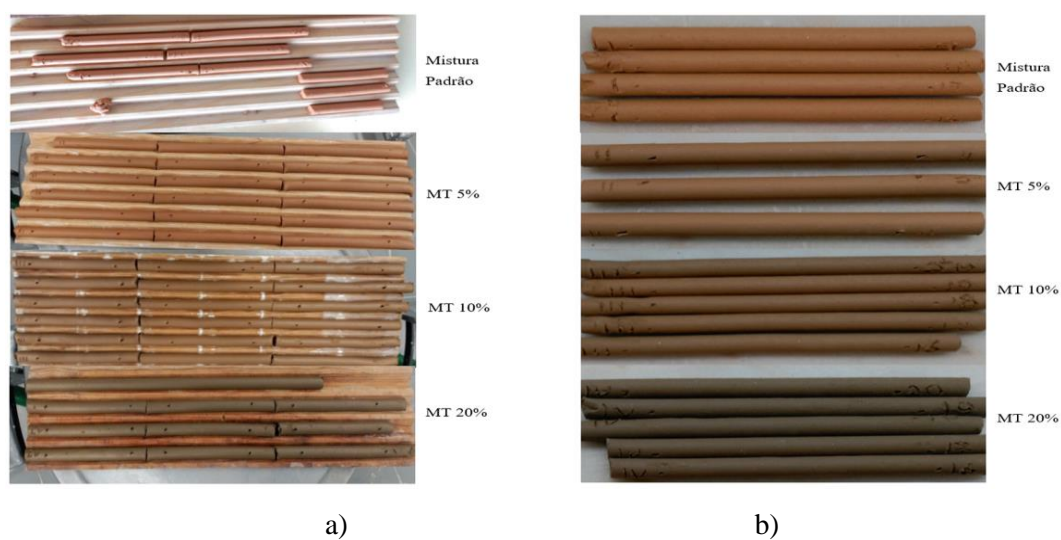


Figura 40 - Diferentes estados dos provetes: a) estado verde e b) estado seco.

Em relação à cozedura, a Tabela 25 mostra também os valores relativos à retração nesta etapa destas composições, onde a pasta com 5% de MT não foi estudada após 1050°C pois a sua composição é muito próxima da pasta padrão. Neste trabalho avaliou-se também o efeito da temperatura de cozedura nas propriedades mecânicas (resistência à flexão) e nas propriedades físicas, nomeadamente, na massa volúmica, retração seco-cozido, perda de massa bem como na absorção de água, porosidade aparente e na massa volúmica. O aspeto e qualidade final do cerâmico também é relevante e, por isso, avaliou-se o empeno dos provetes, a cor da pasta, o inchamento e a formação do coração negro.

A Tabela 26 apresenta a perda de massa dos provetes durante a cozedura. A perda de massa do provete aumenta com a incorporação do resíduo e com a temperatura de cozedura. Como se pode ver na Figura 41, o comportamento das pastas com resíduo é similar à pasta de referência, mas com valores crescentes da perda de massa.

Tabela 26 - Variação da massa após a cozedura.

Composições	Perda de massa (%)				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	3,98 ± 0,04	4,59 ± 0,06	4,70 ± 0,02	4,72 ± 0,01	4,97 ± 0,05
MT 5%	4,63 ± 0,15	4,88 ± 0,03	5,41 ± 0,08	-	-
MT 10%	4,85 ± 0,14	5,80 ± 0,03	6,29 ± 0,06	5,92 ± 0,09	6,03 ± 0,09
MT 20%	5,52 ± 0,05	7,15 ± 0,02	7,60 ± 0,02	7,33 ± 0,12	7,46 ± 0,10

A perda de massa na composição de referência deve-se principalmente à saída da água estrutural presente nos minerais argilosos e à decomposição dos carbonatos, enquanto que, nas composições com resíduo deve-se à saída da água estrutural dos minerais argilosos e à decomposição dos carbonatos mas também à decomposição dos sulfatos existentes no resíduo (os sulfatos saem pela chaminé enquanto o ferro permanece na composição). Então, o aumento da perda de massa com o aumento do teor em MT, correspondente ao maior teor em sulfureto de ferro (pirite) nas composições que implica um aumento da quantidade de sulfatos para decomposição. Devido a este fator torna-se necessário a utilização de filtros especiais na chaminé, caso contrário os sulfatos podem ligar-se com a água e formar ácido sulfúrico podendo provocar problemas tal como as chuvas ácidas.



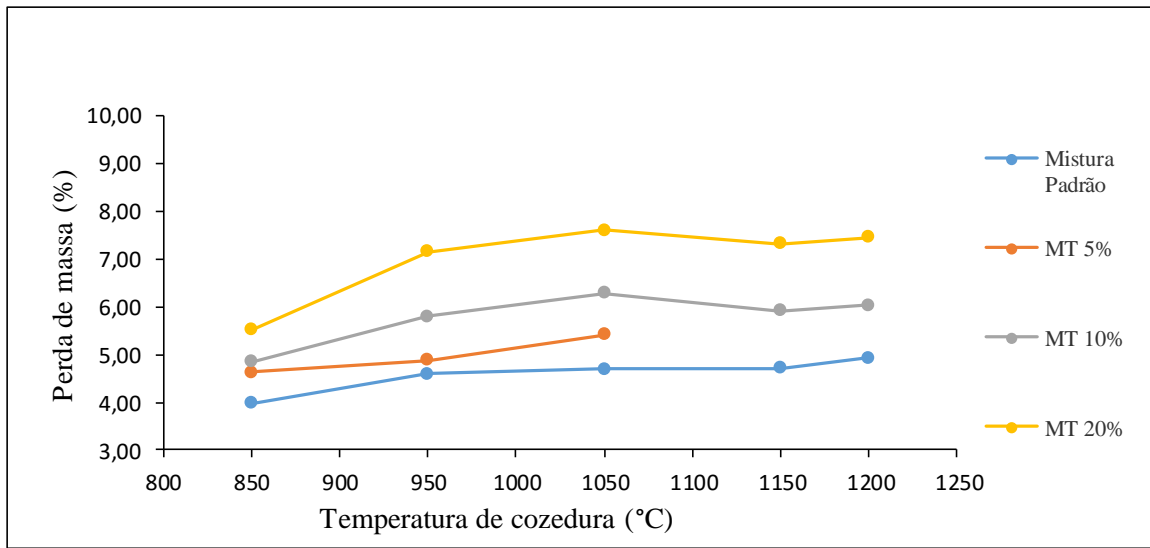


Figura 41 - Perda de massa em função da temperatura de cozadura.

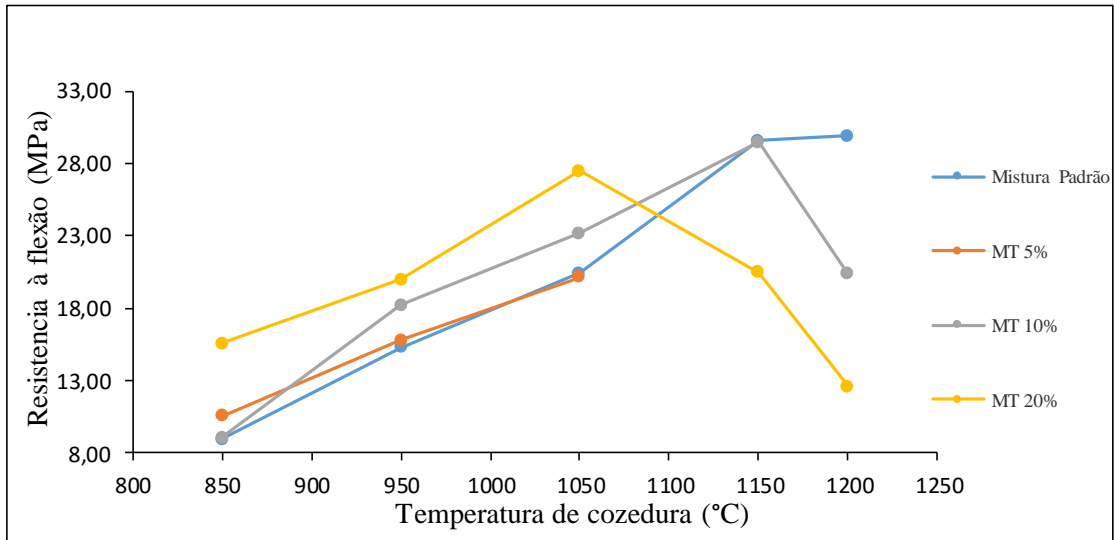
Na Tabela 27 apresentam-se os resultados da resistência à flexão para as diferentes pastas em função da temperatura de cozadura e na Figura 42 mostra-se a respetiva variação a par com a variação da retração seco-cozido.

Tabela 27 - Resistência à flexão para as diferentes temperaturas de cozadura.

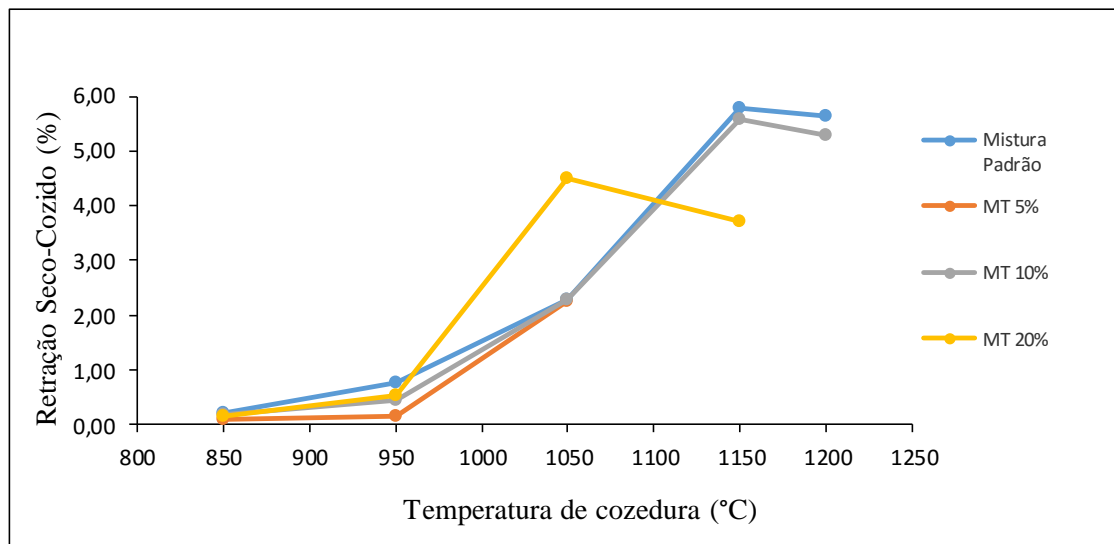
Composições	Resistência à flexão (MPa)				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	8,9 ± 0,9	15,3 ± 1,4	20,4 ± 0,6	29,6 ± 1,5	29,9 ± 1,3
MT 5%	10,5 ± 1,0	15,8 ± 0,8	20,1 ± 1,3	-	-
MT 10%	9,0 ± 0,8	18,2 ± 0,8	23,2 ± 1,6	29,5 ± 1,3	20,3 ± 1,4
MT 20%	15,5 ± 1,3	19,9 ± 0,7	27,5 ± 2,4	20,5 ± 1,0	12,6 ± 0,6

Analisando a variação das propriedades do material final em função da temperatura de cozadura, observa-se que elas decrescem ou aumentam proporcionalmente ao aumento da temperatura até uma dada temperatura onde se dá a inflexão do comportamento dessa mesma propriedade (Figura 42). Nomeadamente, para a variação da resistência à flexão (RF) com o aumento da temperatura verifica-se, que a composição com 20% MT, por um lado tem valores de resistência à flexão superior às outras composições e, por outro lado, a composição com 20% MT mostra um aumento acentuado de RF até 1050 °C observando-se, para temperaturas superiores, um decréscimo de RF com o aumento da temperatura, ou seja, o material entrou em sobrecozedura indiciada pela perda de resistência. As outras

duas composições continuam a apresentar aumento de RF até 1150 °C. A amostra padrão mostra um aumento de RF até 1200 °C mas a essa temperatura apresenta já coração negro. O valor da temperatura à qual as composições mostram o maior valor de RF é a temperatura de cozedura ótima para cada composição. Salienta-se então que a introdução do resíduo contribuiu para uma diminuição da temperatura de cozedura do cerâmico.



a)



b)

Figura 42 - Variação: a) resistência à flexão e b) retração seco-cozido, para as diferentes pastas com o aumento da temperatura de cozedura.

Com o aumento do teor de MT introduzido, aumenta a quantidade de ferro em cada composição. O ferro é um material que funde a temperatura mais baixa que os outros elementos das composições. Então, o aumento do teor em MT contribui conseqüentemente para uma diminuição da temperatura de cozedura das diferentes composições e, tanto maior quanto maior o teor em MT (hematite rica-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Isto foi observado no FRX ao MT calcinado a 700 °C.

Resumindo, o valor da resistência à flexão aumenta com o aumento da temperatura de cozedura e com o aumento do teor em MT. A composição com 20% MT apresenta o maior valor para a resistência à flexão e a mais baixa temperatura de cozedura, relativamente às outras composições. Em relação ao comportamento da retração seco-cozido com o aumento de temperatura observa-se um aumento muito similar para todas as composições.

Avaliou-se também mais três propriedades físicas, nomeadamente, a absorção de água, a porosidade aparente e a massa volúmica dos provetes, como se pode ver nas Tabelas 28, 29 e 30, respetivamente. Na Figura 43 apresenta-se a variação da porosidade aparente e da absorção de água em função da temperatura de cozedura e, na Figura 44, mostra-se a variação da massa volúmica dos provetes secos, em função da temperatura.

Tabela 28 - Valor da absorção de água para as diferentes temperaturas de cozedura.

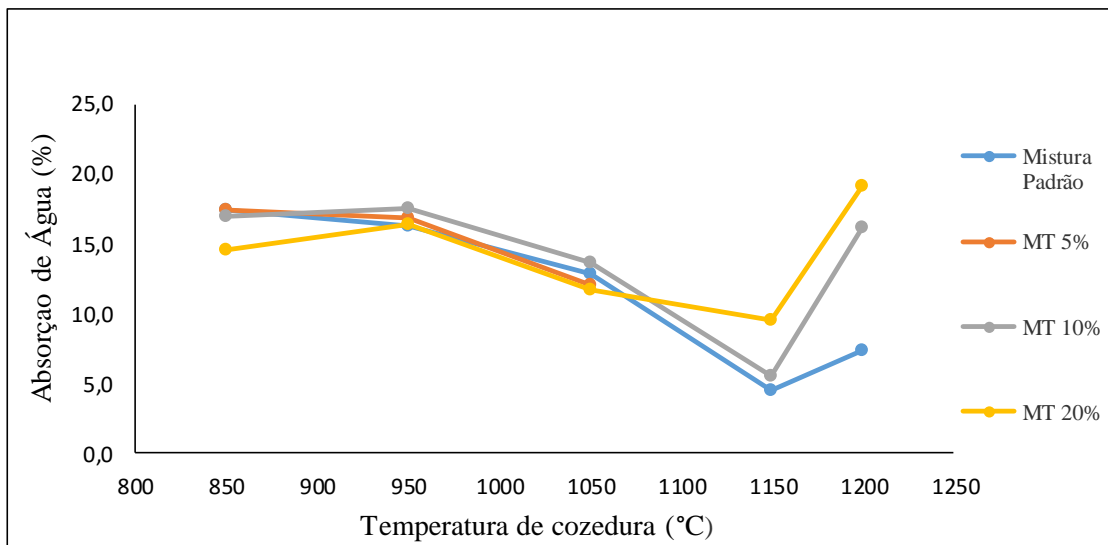
Composições	Absorção de Água (%)				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	17,4 ± 0,3	16,3 ± 0,2	12,8 ± 0,2	4,5 ± 0,4	7,4 ± 0,3
MT 5%	17,4 ± 0,6	16,9 ± 0,2	12,1 ± 0,6	-	-
MT 10%	17,0 ± 0,2	14,5 ± 0,2	13,6 ± 0,4	5,5 ± 0,51	16,1 ± 0,9
MT 20%	14,5 ± 0,4	16,4 ± 0,3	11,7 ± 0,4	9,5 ± 0,4	19,1 ± 1,5

Tabela 29 - Valores da porosidade aparente para as diferentes temperaturas de cozedura.

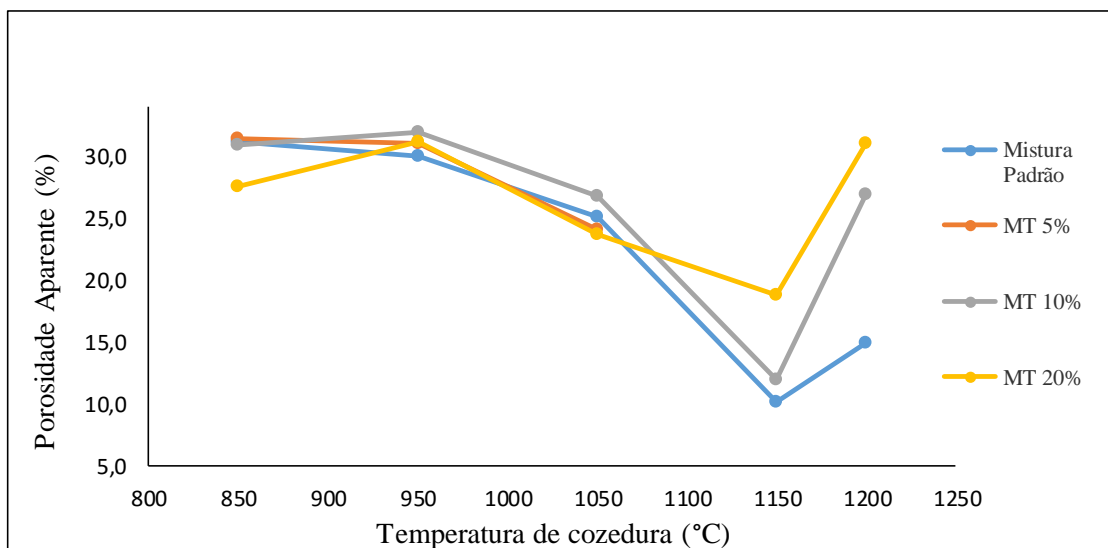
Composições	Porosidade Aparente (%)				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	31,2 ± 0,5	30,0 ± 0,4	25,2 ± 0,5	10,1 ± 0,4	15,0 ± 0,6
MT 5%	31,5 ± 0,9	31,0 ± 0,3	24,0 ± 0,9	-	-
MT 10%	30,9 ± 0,3	32,0 ± 0,2	26,8 ± 0,8	11,9 ± 0,9	27,0 ± 2,5
MT 20%	27,6 ± 0,5	31,16 ± 0,4	23,7 ± 0,9	18,8 ± 0,7	31,0 ± 1,4

Tabela 30 - Massa volúmica dos provetes para as diferentes temperaturas de cozedura.

Composições	Massa Volúmica dos provetes secos (g/cm <sup>3</sup> )				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	1,80 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,96 ± 0,02	2,24 ± 0,02	2,03 ± 0,01
MT 5%	1,81 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,99 ± 0,02	-	-
MT 10%	1,82 ± 0,00	1,83 ± 0,01	1,96 ± 0,02	2,16 ± 0,06	1,73 ± 0,07
MT 20%	1,90 ± 0,02	1,90 ± 0,02	2,03 ± 0,01	1,97 ± 0,01	1,63 ± 0,06



a)



b)

Figura 43 - Variação: a) absorção de água e b) porosidade aparente para as diferentes pastas vs diferentes temperaturas de cozedura.

Analisando o comportamento da absorção de água e da porosidade aparente com o aumento da temperatura de cozedura verifica-se, como seria de esperar, um comportamento similar. Enquanto a absorção de água e porosidade aparente da composição 20% MT diminuem com o aumento da temperatura até 1050 °C, com um aumento dos valores dessas propriedades para temperaturas superiores (1150 e 1200 °C), as composições padrão e com 10% MT apresentam uma diminuição até 1150 °C apenas aumentando até 1200 °C. Para temperaturas superiores a 1050 °C a composição com 20% MT é aquela que apresenta maior porosidade e conseqüentemente maior absorção de água devido a uma maior sobrecozedura. Confirma-se a capacidade do resíduo MT em baixar a temperatura de cozedura das pastas cerâmicas.

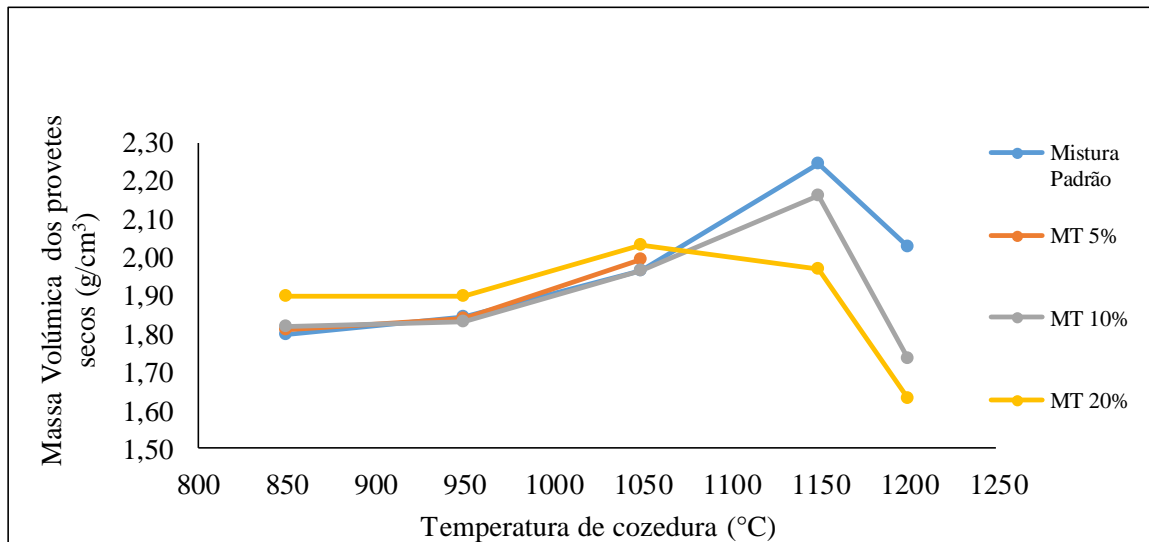


Figura 44 - Variação dos valores da massa volúmica dos provetes secos em estuda em função da temperatura de cozedura.

Confirmando o que foi discutido anteriormente, a massa volúmica aumenta com a temperatura de cozedura por oposição à absorção de água e porosidade tal como se pode ver na Figura 44. A massa volúmica na composição com 20% MT além de aumentar com a temperatura até 1050°C, também mostra os valores mais elevados relativamente às outras composições embora, após 1050°C, seja a composição que mostra um maior decréscimo dessa propriedade. As composições padrão e com 10% de MT continuam a mostrar um

aumento da massa volúmica até 1150 °C e depois a diminuição até 1200 °C é menor que a observada na composição 20% MT.

Avaliando todas as propriedades estudadas é possível concluir que o aumento da percentagem de MT melhora as características do produto final conduzindo a uma temperatura de cozedura mais baixa.

Por fim, o aspeto dos produtos é também relevante e pode ser avaliado de diferentes modos como, por exemplo, através da cor da pasta antes e após a cozedura, avaliando-se os efeitos introduzidos pelo resíduo. O inchamento também pode ser verificado após a cozedura dos provetes a diferentes temperaturas. Na Figura 45 apresenta-se as diferentes cores das pastas antes e após a cozedura e o inchamento dos provetes.

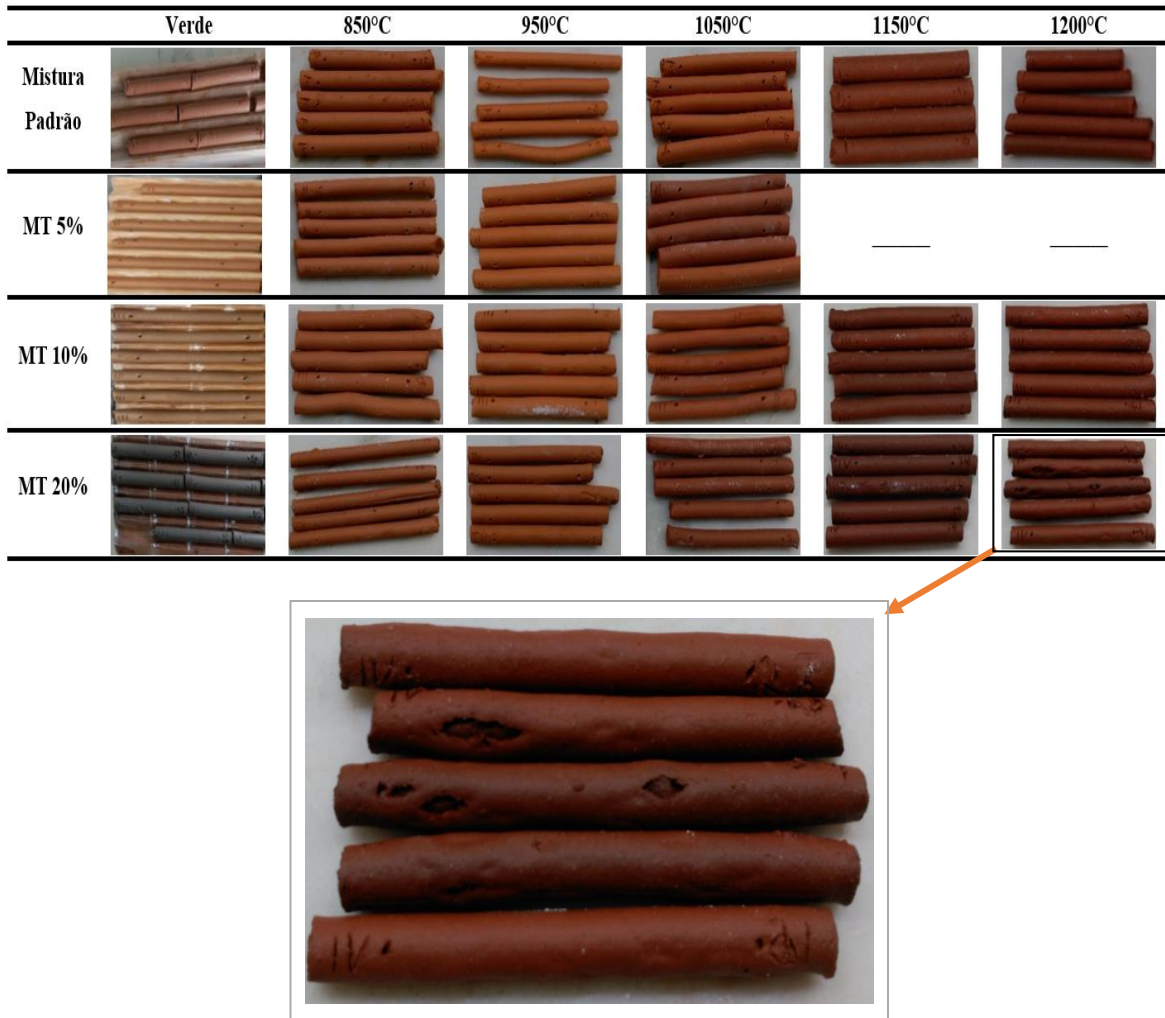


Figura 45 - Cores da pasta antes e depois da cozedura e o pormenor do inchamento.

A cor dos provetes cozidos entre as temperaturas de 850 °C e 950 °C são idênticas entre si, no entanto, o grau de coloração aumenta com a temperatura de cozedura. Os provetes cozidos a 1150 °C são mais escuros do que os corpos cerâmicos cozidos a 850 °C. Os provetes cozidos a temperaturas mais elevadas, nomeadamente, a 1150 °C e a 1200 °C, são mais escuros relativamente aos cozidos a temperaturas de 850, 950 e 1050 °C, o que pode ser um sinal de sobrecozedura.

Relativamente ao inchamento, este ocorreu na pasta com 20% de resíduo (MT 20%) e sinterizada aos 1200 °C, como se pode ver na Figura 45, sinal claro de sobrecozedura nesta pasta a esta temperatura.

### 4.1.3. Avaliação da viabilidade e de aspetos ambientais na produção de cerâmicos

A viabilidade técnica e ambiental da solução desenvolvida pode ser feita ao nível de diferentes propriedades para o caso do tijolo. Segundo a norma NP EN 771-1: Especificação para unidades de alvenaria: Unidades Cerâmicas (tijolos cerâmicos) classificam-se os tijolos LD e HD. No primeiro caso, apresentam uma massa volúmica inferior a 1000 kg/m<sup>3</sup>, enquanto os tijolos HD mostram uma massa volúmica superior a 1000 kg/m<sup>3</sup> [EN 771-1, (2011)]. Na Tabela 31, classifica-se os provetes segundo a massa volúmica e a respectiva designação perante a norma referida anteriormente.

Tabela 31 - Classificação dos provetes segundo a NP EN 771-1, a partir da massa volúmica.

Composições	Classificação				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos HD	Tijolos HD
MT 5%	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos LD	-	-
MT 10%	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos HD	Tijolos LD
MT 20%	Tijolos LD	Tijolos LD	Tijolos HD	Tijolos LD	Tijolos LD

Outra propriedade interessante de avaliar é o teor total de sais solúveis segundo a norma NP 80. Na Tabela 32, apresenta-se os resultados obtidos para o teor total de sais solúveis e a respectiva verificação segundo a respectiva norma. Escolheu-se a pasta referência e a pasta com 20% de resíduo para verificar o incremento de sais, devido à incorporação do resíduo. E, escolheram-se as temperaturas de cozedura, no qual a maioria das propriedades estavam em zona de cozedura. No caso da temperatura de cozedura igual a 1200 °C, a pasta com 20% MT já apresentava sinais de deformação e inchamentos. Por isso, o teor total de sais solúveis não foi efectuado para essa pasta.

Tabela 32 - Resultados obtidos na determinação o teor total de sais solúveis.

Pasta	Mistura Padrão			MT 20%		
	950°C	1050°C	1150°C	950°C	1050°C	1150°C
Amostra (g)	10					
Sais (g)	0,039	0,024	0,016	0,038	0,025	0,015
% de Sais (%)	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2
Verificação (NP 80)	Verificado	Verificado	Verificado	Verificado	Verificado	Verificado



A formação do coração negro deve ser também controlada, de modo a identificar as pastas e a temperatura de cozedura, que não apresentam este tipo de defeito, como se pode ver na Tabela 33, enquanto na Figura 46 se mostra as diferentes temperaturas onde se identificou o coração negro.

Tabela 33 - Presença de coração negro nas pastas.

Composições	Coração Negro				
	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Mistura Padrão	Não	Não	Não	Não	Sim
MT 5%	Não	Não	Não	-	-
MT 10%	Não	Não	Não	Vestígios	Sim
MT 20%	Vestígios	Vestígios	Sim	Sim	Sim

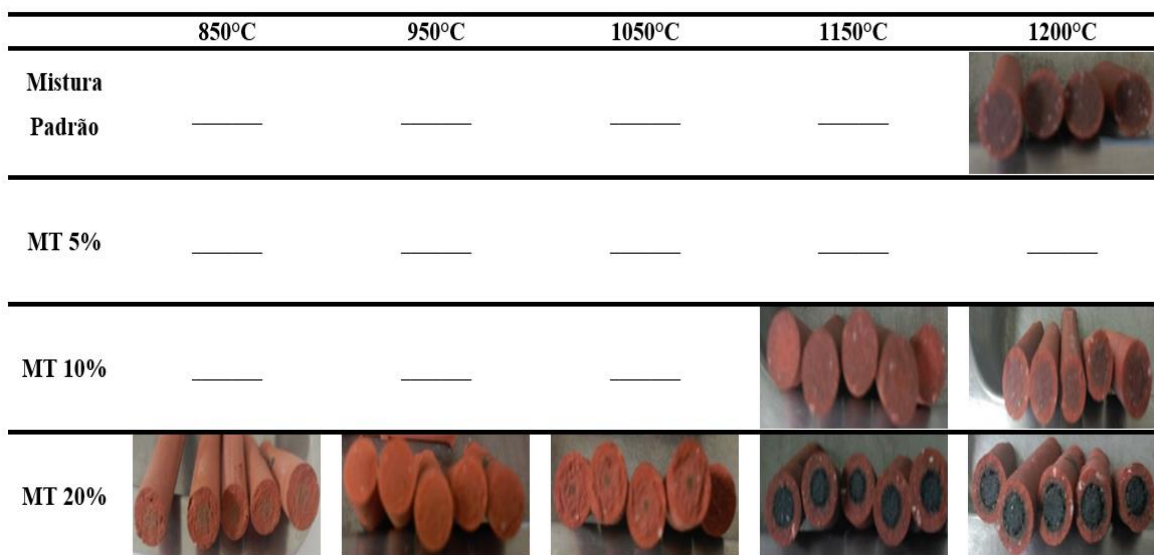


Figura 46 - Identificação do coração negro.

Por fim, efetuou-se a avaliação química das pastas através do ensaio do FRX, ou seja, analisou-se o efeito da incorporação de resíduo na pasta. Analisaram-se a pasta de referência (mistura padrão) e as pastas com 10 e 20% de resíduo (MT 10% e MT 20%). Nas tabelas 34 e 35 apresentam-se os elementos maiores e menores obtidos, respetivamente.

Tabela 34 - Elementos maiores das pastas 0, 10 e 20% de MT determinados por FRX.

Composições	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O
	(%)							
Mistura Padrão	0.236	1.436	21.086	65.216	0.083	0.405	0.005	3.820
MT 10%	0.250	1.474	19.590	62.001	0.068	1.556	nd	3.474
MT 20%	0.272	1.357	18.449	58.669	0.066	2.077	nd	3.191
Composições	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	Rb	Zr	Ce
	(%)							
Mistura Padrão	0.390	0.916	0.012	5.567	Menores	0.018	0.031	0.036
MT 10%	0.467	0.855	0.024	8.567	0.073	0.018	0.029	0.022
MT 20%	0.586	0.738	0.028	11.754	0.138	0.016	0.024	0.031
Composições	Pb	As	Ba	Cr	Cu	Sn	V	LOI
	(%)							
Mistura Padrão	Menores	Menores	0.034	0.018	Menores	Menores	0.017	0.650
MT 10%	0.036	0.049	0.035	0.014	0.047	Menores	0.011	1.310
MT 20%	0.059	0.119	0.033	0.014	0.092	0.010	0.007	2.190

Tabela 35 - Elementos menores das pastas 0, 10 e 20% de MT determinado por FRX.

Composições	Sc	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	(ppm)								
Mistura Padrão	10.1	4.8	24.9	36.9	43.7	21.6	ND	20.9	ND
MT 10%	11.1	22.2	24.2	Maiores	Maiores	21.3	ND	Maiores	1.4
MT 20%	9.7	35.8	27.5	Maiores	Maiores	22.3	ND	Maiores	2.1
Composições	Br	Sr	Y	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb
	(ppm)								
Mistura Padrão	ND	57.2	27.7	16.7	1.3	ND	ND	9.6	ND
MT 10%	1.6	54.8	27.2	16.3	1.4	ND	4.1	53.9	30.9
MT 20%	4.0	55.2	26.7	15.8	2.6	ND	6.6	Maiores	60.4
Composições	Te	I	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf
	(ppm)								
Mistura Padrão	ND	ND	12.6	35.5	73.1	32.7	7.1	ND	ND
MT 10%	ND	ND	11.7	34.1	74.8	33.8	ND	ND	ND
MT 20%	ND	ND	5.6	32.4	75.7	34.9	ND	ND	ND
Composições	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	(ppm)	
	(ppm)								
Mistura Padrão	ND	ND	ND	32.3	ND	13.5	4.1		
MT 10%	ND	ND	2.5	Maiores	4.6	12.3	4.6		
MT 20%	ND	ND	3.5	Maiores	9.8	13.3	3.8		

A análise de fluorescência de raios X mostra um aumento do SO<sub>3</sub> com o aumento do teor em MT introduzido. Metais pesados como o chumbo (Pb), arsênio (As) e selênio (Se) também aumentam com a adição de MT. Deve-se, no futuro, efetuar testes de lixiviação para avaliar o grau de imobilização dos metais pesados no corpo cerâmico.

A parte ambiental não pode ser desprezada, por isso, analisaram-se as fases presentes nas amostras de referência, bem como as amostras com 10 e 20% de resíduo, através do ensaio de DRX, de modo a verificar se existia algum composto que contivesse sulfato. Nas Tabelas 36, 37 e 38, apresentam-se os maiores compostos identificados nos ensaios, bem como o mineral associado.

Tabela 36 - Identificação dos compostos na pasta padrão.

Mineral	Nome do Composto	Fórmula Química	Mistura Padrão				
			850	950	1050	1150	1200
			(%)				
Quartzo	Sílica	SiO <sub>2</sub>	84	79.8	97	80	81
Leucite	Silicato de alumínio e potássio	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	13	9	-	-	-
Almandina	Silicato de ferro e alumínio	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1	7	-	-	-
Corindo	Óxido de alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3	-	-	-
Harmunite	Óxido de ferro e cálcio	Ca(Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1	1	-	-	-
Mullite	Silicato de alumínio	Al <sub>2,22</sub> Si <sub>0,78</sub> O <sub>4,89</sub>	-	-	3	15	15
Diópsido	Silicato de magnésio e cálcio	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	-	-	5	4
Forsterite	Silicato de magnésio	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-

Tabela 37 - Identificação dos compostos na pasta com 10% de resíduo.

Mineral	Nome do Composto	Fórmula Química	MT 10%				
			850	950	1050	1150	1200
			(%)				
Quartzo	Sílica	SiO <sub>2</sub>	84.8	70.3	86	68	67
Hematite	Óxido férrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	4	-	-
Volastonite	Silicato de cálcio	CaSiO <sub>3</sub>	13.1	26.7	-	-	-
Mullite	Silicato de alumínio	Al <sub>2,22</sub> Si <sub>0,78</sub> O <sub>4,89</sub>	-	-	10	21	21
Diapsóide	Silicato de magnésio e cálcio	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	-	-	11	12

Tabela 38 - Identificação dos compostos na pasta com 20% de resíduo.

Mineral	Nome do Composto	Fórmula química	MT 20%				
			850	950	1050	1150	1200
			(%)				
Quartzo	Sílica	SiO <sub>2</sub>	48	82	61	73	66
Hematite	Óxido férrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	-	-	-
Nefelina	Silicato de alumínio e sódio	Na <sub>1,67</sub> Al(SiO <sub>4</sub> )O <sub>0,33</sub>	9	-	-	-	-
Volastonite	Silicato de cálcio	CaSiO <sub>3</sub>	18	13			
Mullite	Silicato de alumínio	Al <sub>2,22</sub> Si <sub>0,78</sub> O <sub>4,89</sub>	-	-	15	17	21
Diapsóide	Silicato de magnésio e cálcio	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	-	24	10	13
Forsterite	Silicato de Magnésio	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	20	-	-	-	-

Nestas tabelas 36 a 38 não se identifica nenhum composto de sulfato. Além disso, analisando-se o ATD do resíduo (Figura 28) observa-se o desaparecimento dos sulfatos por decomposição a 700 °C. Para resolver o grave problema da libertação dos sulfatos na chaminé teriam que se usar filtros adequados e depois um processo idêntico às centrais termoelétricas em que se remove o enxofre e se gera gesso sintético que depois pode ser usado para fabricar outro material de construção como as placas de gesso cartonado.

#### 4.2. Efeito da incorporação dos resíduos em agregados leves

O efeito da incorporação destes resíduos mineiros (MT) na produção de agregados leves argilosos foi também avaliado como alternativa aos tijolos cerâmicos através da produção de agregados laboratorialmente e da subsequente medida da sua absorção de água e da massa volúmica seca dos agregados obtidos para as diferentes composições. Os resultados podem ver-se nas Tabelas 39 e 40, respetivamente, para uma temperatura de cozedura de 1200 °C com 1 hora de patamar e de 1150 °C com 2 horas de patamar.

Tabela 39 - Massa volúmica seca dos agregados e absorção de água para agregados cozidos a 1200°C e 1h de patamar.

Composição	AG-I	AG-II	AG-III	AG-IV	AG-V
	1200°C - 1 h de patamar				
$\rho_{rd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,60	1,52	1,61	1,56	1,76
% AA (%)	23,8	23,4	23,4	25,6	18,1

Tabela 40 - Massa volúmica seca dos agregados e absorção de água para agregados cozidos a 1150°C e 2h de patamar.

Composição	1150°C - 2 h de patamar									
	AG-I	AG-II	AG-III	AG-IV	AG-V	AG-VI	AG-VII	AG-VIII	AG-IX	AG-X
$\rho_{rd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,35	1,39	1,51	1,45	1,56	1,40	1,65	1,37	1,25	1,50
% AA (%)	35,6	32,6	28,4	31,8	27,4	30,7	24,5	33,8	40,9	31,1

As massas volúmicas obtidas variam entre 1,25 e 1,76 g/cm<sup>3</sup> e existem diversas combinações entre as diferentes composições que se podem realizar, para verificar o efeito de algumas matérias-primas, nomeadamente a areia, o óleo e as argilas, bem como o efeito da temperatura de cozedura.

Inicialmente, verificou-se o efeito da cozedura, cozendo-se as diferentes composições com duas temperaturas diferentes, ou seja, a 1150 °C com uma hora de patamar e a 1200 °C com duas horas de patamar. No caso estudado, os corpos cerâmicos obtidos a 1150 °C obtiveram sempre uma massa volúmica menor do que os provetes conseguidos a 1200 °C. Deste modo, as próximas composições formuladas foram cozidas a 1150 °C com duas horas de patamar.

Além disso, verificou-se o efeito do aditivo (óleo) através das composições AG-IV e AG-V. Em ambas as temperaturas de cozedura a massa volúmica diminui com o aumento do óleo. Também se avaliou o efeito da adição de resíduo, pois a incorporação do resíduo fez-se por substituição da argila amarela e obteve-se um aumento da massa volúmica em ambas as temperaturas de cozedura. Avaliou-se também o efeito da areia, como se pode ver nas amostras AG-I e AG-V, isto é, a massa volúmica aumenta com a incorporação da areia em ambas as temperaturas de cozedura.

Estudou-se o efeito das argilas através da produção de agregados com proporções iguais e diferentes de argila, amostra AG-I e AG-II, respetivamente. Neste ensaio

constatou-se duas situações diferentes, quando as amostras são cozidas a 1200 °C a composição que apresenta proporções diferentes de argila tem massa volúmica inferior à composição que apresenta a mesma quantidade de argilas. No entanto, as amostras cozidas a 1150 °C apresentaram o efeito contrário das amostras cozidas a 1200 °C. Entretanto, a estratégia foi mudada e as amostras foram cozidas ambas a 1150 °C. Analisou-se o efeito da utilização de argilas, composições (AG-VI e AG-VII), e verificou-se que a amostra com argila vermelha apresenta uma massa volúmica inferior à amostra com argila amarela.

Por fim, para tentar baixar mais a massa volúmica dos agregados, estudou-se a substituição parcial do resíduo por serrim e por pó de calcário (AG-IX, X, respetivamente). A composição com serrim apresentou massa volúmica inferior, mas metade dos agregados não resistiu à cozedura, rebentando nesta etapa (Figura 47), talvez por o serrim ser demasiado grande e em quantidade excessiva.



Figura 47 - Apresentação da destruição dos agregados cozidos com serrim.

Durante este estudo também se determinaram os valores de absorção de água para as diferentes composições. Neste caso, estes variaram entre 18 e 41%. O mínimo e o máximo obtidos, também se correlacionam com as massas volúmicas máximas e mínimas e quanto mais alta foi a massa volúmica, mais baixa foi a absorção de água.

As diferentes composições nunca obtiveram massas volúmicas idênticas às massas volúmicas dos agregados leves comerciais, nomeadamente as do tipo LECA M 4 a 12 ou do tipo Argex Flora, como se pode observar na Tabela 41 (determinação dos valores foi igual à determinação das diferentes composições). O valor da massa volúmica foi aqui

determinado de acordo com NP EN 206 -1 - Betão: Especificação, desempenho, produção e conformidade [NP EN 206 -1, (2007)].

Tabela 41 - Massa volúmica e absorção de água para LECA M 4 a 12 e Argex Flora.

Designação	Leca	Argex
	M4 a 12	Flora
$\rho_{rd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,63	0,42
% AA (%)	42,7	62,3

O processo de formação de agregados leves usado com fornos convencionais de laboratório não foi muito adequado ao necessário inchamento que se pretende que os agregados desenvolvam e por isso se obtiveram massas volúmicas mais altas que os agregados comerciais.





## *Capítulo 5*

---

### *Conclusões e Desenvolvimento Futuro*



## 5. Conclusões e Desenvolvimento Futuro

Este trabalho teve por objetivo estudar a incorporação de um resíduo resultante de uma exploração mineira (*mine tailings* (MT) ou, também, apelidados de rejeitos de minas), no processo de produção de tijolos cerâmicos e de agregados leves de argila expandida. Por isso, a metodologia experimental envolveu quatro etapas:

1. Caracterização das matérias-primas (nomeadamente, as matérias-primas tradicionais e o resíduo da exploração mineira).
2. Estudo da incorporação dos resíduos no fabrico de tijolos e, posteriormente, o estudo em agregados leves de argila expandida.
3. Ensaios laboratoriais, nomeadamente retrações, massa volúmica, absorção de água, e resistência à flexão.
4. Avaliação da viabilidade da técnica desenvolvida.

As argilas e a areia para a indústria cerâmica estrutural foram as matérias-primas base utilizadas para a elaboração das formulações. Estas envolveram quantidades variáveis de resíduo mineiro entre 0 e 20%.

Dos ensaios com os resíduos em estudo e do material tradicional utilizado na indústria dos tijolos, obtiveram-se os seguintes resultados:

- Os resíduos, na maioria, apresentam quartzo e o segundo maior mineral é a pirite.
- As argilas utilizadas no estudo apresentam, na maioria, quartzo.
- Os sulfatos presentes nos resíduos decompõem-se 700 °C.

Dos ensaios de caracterização das formulações desenvolvidas para os tijolos concluiu-se o seguinte:

- A retração verde-seco diminui ligeiramente com o aumento da incorporação do resíduo.
- Nas retrações seco-cozido, e na resistência à flexão, existe um ponto de inflexão, a temperatura variável, em que estas características aumentam e, depois dessa temperatura, diminuem. A absorção de água e a porosidade aparente têm o mesmo comportamento, mas inverso ao das anteriores propriedades. Através da sua variação foi possível concluir que os resíduos contribuíram para baixar a temperatura de cozedura.

- Relativamente à viabilidade técnica da solução desenvolvida, a melhor temperatura de cozedura para a composição de 20% MT seria 950 °C, porque a esta temperatura existe aumento da resistência comparada com as outras obtidas para temperaturas de cozedura diferentes. Na pasta com 10% de resíduo, seria a 1150 °C, porque a partir dessa temperatura existe inversão nos valores obtidos para as diferentes propriedades.

Quanto à produção dos agregados leves produzidos, concluiu-se que mais trabalho é necessário desenvolver sobre o processo, pois não apresentam a massa volúmica idêntica aos agregados leves de argila expandida do tipo comercial, nomeadamente do tipo comercial LECA ou Argex.

Quanto aos **desenvolvimentos futuros** deste trabalho, proporia que, para a utilização deste resíduo como matéria-prima da indústria cerâmica ou na produção dos agregados leves, se deve aprofundar determinadas questões, nomeadamente:

- A produção dos tijolos em processo semi-industrial, de modo a avaliar custos inerentes de produção.
- Desenvolver e estudar a parte ambiental de modo a caracterizar os efluentes gasosos e as respetivas soluções de tratamento para determinar a taxa limite de incorporação de resíduo.
- Nos agregados leves desenvolver e otimizar o seu processamento térmico para melhorar a densidade dos agregados. Uma vez resolvida esta questão, deve estudar-se a incorporação dos agregados leves em betões e em argamassas.
- Estudar ainda a incorporação do resíduo na produção de outros materiais cerâmicos, nomeadamente de telhas.

---

## *Referências bibliográficas*



## Referências Bibliográficas

- Adiansyah, J. S.; Rosano, M.; Vink, S.; Keir, G. (2015) - *A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies*. Journal of Cleaner Production 108, 1050-1062
- Ahmari, S.; Zhang, L. (2013) - *Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks*. Construction and Building Materials 44, 743-750
- APA (2016) - *Resíduos*. Agência Portuguesa do Ambiente. actual.2016. [Consult. 14 nov. 2016]. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84>
- APICER; CTCV (2003) - *Manual de Aplicação de Telhas Cerâmicas*. 1. ed. Coimbra. Associação Portuguesa dos Industriais da Cerâmica de Construção
- Argane, R.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R.; Bouamrane, A. (2015) - *Reuse of base-metal tailings as aggregates for rendering mortars: Assessment of immobilization performances and environmental behavior*. Construction and Building Materials 96, 296-306
- Argex (2017) - *Argex - Argila Expandida - Declaração de desempenho*. 2017). [Consult. 14 maio. 2016]. Disponível em: [http://argex.pt/documentos/DoP\\_ARGEX\\_8-16\\_13055-1\\_PTV04.pdf](http://argex.pt/documentos/DoP_ARGEX_8-16_13055-1_PTV04.pdf)
- Bastos, D. R. S. (2014) - *Avaliação de Casos de Valorização de Resíduos de Celulose em Materiais de Construção*. Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil
- Benzaazoua, M.; Marion, P.; Picquet, I.; Bussière, B. (2004) - *The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage*. Minerals Engineering 17, 233-243
- Bogas, J. A. (2013) - *Materiais Cerâmicos - Estrutura e Comportamento dos Materiais*. Materiais de construção. Instituto Superior Técnico. Lisboa
- Bue, E. (2015) - *How Long Can Our Linear Waste Economy Continue?*. Ecova, actual.2015. [Consult. 14 nov. 2016]. Disponível em: <https://www.ecova.com/blog/2015/09/long-can-linear-waste-economy-continue/>
- Cavadas, P. M. M. (2012) - *Optimização do desmonte numa mina a céu aberto com aplicação de Air Decks*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente
- Cetin, S.; Marangoni, M.; Bernardo, E. (2015) - *Lightweight glass-ceramic tiles from the sintering of mining tailings*. Ceramics International 41, 5294-5300

- Chen, P.; Zhang, Y.; Chen, T.; Zhao, Y.; Bao, S. (2011) - *Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings*. Construction and Building Materials 25, 2107-2111
- Cheng, T. W.; Chiu, J. P. (2003) - *Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering 16, 205-210
- Coil, D.; Lester, E.; Mattox, A (2014) - *Mine Tailings*. Groundtruthtrekking
- Collins, F. G.; Sanjayan, J. G. (1999) - *Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete*. Cement and Concrete Research 29, 455-458
- Coqueia, S. A. C. (2014) - *Metodologia para o controlo geoambiental da bacia de contenção de rejeitados da Sociedade Mineira de Catoca em Angola*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente
- Correia, J. R.; Brito, J. (2003) - *Paredes de alvenaria de tijolo de barro vermelho*. Instituto Superior Técnico Lisboa, Mestrado Avançado em Construção e Reabilitação, cadeira de Construção de Edifícios
- Costa, L. S. P. (2014) - *Estudo da consolidação de solos siltosos argilosos*. Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, Instituto Politécnico de Viseu, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Construção e Reabilitação
- Costa, M. G.; Ribeiro, M. J.; Labrincha, J. A. (2002) - *Reutilização in situ das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica*. Cerâmica Industrial. 7(5), 44-50
- Cruz, C. J. A. C. (2010) - *Comportamento e durabilidade de telhas cerâmicas em ambiente marítimo*. Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil
- CVG (2012) - *Manual de Aplicação de tijolos face à vista e de pavers cerâmicos*. Viseu
- Dias, A. B. (2002) - *Construção em tijolo Cerâmico. Das exigências normativas do produto à prática de aplicação*. Seminário sobre paredes de alvenaria. Editores: P.B Lourenço, H Sousa. Porto, 41-64
- Dias, A. B. (2009) - *Manual de Alvenaria de Tijolo*. 2. ed. Coimbra. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. 17-41
- Duxson, P.; Mallicoat, S. W.; Lukey, G. C.; Kriven, W. M.; van Deventer, J. S. J. (2007a) - *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 292, 8-20



- Duxson, P.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. V. (2006a) - *Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity*. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 7781-7788
- Duxson, P.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. (2006b) - *Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution*. Journal of Non-Crystalline Solids 352, 5541-5555
- Duxson, P.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. (2007b) - *Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C*. Journal of Materials Science 42, 3044-3054
- EN 771-1:2011 (2011) - *En 771-1 - Specification for masonry units - Part 1: Clay masonry units*. CEN
- Europeia, C.; Conjunta, D. G. JRC C. I.; Prospectiva, I. E. T. (2006) - *Prevenção e controlo integrados da poluição: Documento de referência sobre as Melhores Técnicas Disponíveis na Indústria Cerâmica*. APICER
- Falagán, C.; Grail, B. M.; Johnson, D. B. (2016) - *New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings*. Minerals Engineering 106, 71-78
- Fernandes, S. (2005) - *Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves*. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos
- Fernandez-Jimenez, A.; García-Lodeiro, I.; Palomo, A. (2007) - *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*. Journal of Materials Science 42, 3055-3065
- Ferreira, C. (2012) - *Impactos ambientais de exploração mineiras desativadas. O caso das minas de S. Pedro da Cova - Gondomar*. Grandes Problemáticas do Espaço Europeu, Porto, FLUP, cap 7, 148-162
- Ferreira, L. S. (2010) - *Caracterização de lamas de ETA's para aplicação na indústria cerâmica*. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Minerais e Rochas Industriais
- Guo, X.; Shi, H.; Dick, W. A. (2010) - *Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer*. Cement and Concrete Composites 32, 142-147
- Kavas, T.; Christogerou, A.; Pontikes, Y. Angelopoulos, G. N. (2011) - *Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates*. Journal of Hazardous Materials 185, 1381-1389
- Khaldoun, A.; Latifa, O.; Khadija, B. Lahcen, B. (2015) - *Valorization of mining waste and tailings*

*through paste backfilling solution, Imiter operation, Morocco.* International Journal of Mining Science and Technology 26, 511-516

Kim, B. J.; Jang, J. G.; Park, C. Y.; Han, O. H. (2016) - *Recycling of arsenic-rich mine tailings in controlled low-strength materials.* Journal of Cleaner Production 118, 151-161

Kiventera, J.; Golek, L.; Yliniemi, J.; Ferreira, V.; Deja, J.; Illikainen, M. (2016) - *Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization.* International Journal of Mineral Processing 149, 104-110

Lampreia, N.; Veiga, R. (2014) - *Argamassas cimentícias com resíduos industriais incorporados.* Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarães, Portugal. Materiais de Construção Sustentáveis 1, Universidade do Minho, 218-229

Ledo, M. T. I. F. (2016) - *Avaliação do potencial de incorporação de resíduos mineiros em geopolímeros.* Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica

Leitão, A (2015) - *Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI.* Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting. 1(2)

Lino, J. (2000) - *Cerâmicos: Materiais em que Vale a Pena Pensar.* Conferência Plenária das. 7as Jornadas de Fractura. Universidade da Beira Interior, Covilhã, 204-218

Lisboa, J. V.; Sardinha, R.; Oliveira, A.; Carvalho, J. F. (2015) - *Cartografia e caracterização composicional cerâmica de argilas comuns da região de Torres Vedras - Bombarral.* Geonovas 28, 121-138

Liu, T.; Tang, Y.; Li, Z.; Wu, T.; Lu, A. (2016a) - *Red mud and fly ash incorporation for lightweight foamed ceramics using lead-zinc mine tailings as foaming agent.* Materials Letters 183, 362-364

Liu, T.; Li, X.; Guan, L.; Liu, P.; Wu, T.; Li, Z.; Lu, A. (2016b) - *Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties.* Ceramics International 42, 1733-1739

Lourenço, P. (2012) - *Cobertura com telha cerâmica, uma solução construtiva sustentável.* Seminário Coberturas de Madeira, P. B. Lourenço e J.M. Branco, 103-116

Loutou, M.; Hajjaji, M.; Mansori, M.; Favotto, C.; Hakkou, R. (2013) - *Phosphate sludge: Thermal transformation and use as lightweight aggregate material.* Journal of Environmental Management 130, 354-360

- Marques, I.; Vieira, M. T. (2012) - *Resíduos e Materiais de Construção - Reciclagem de Lama Residual de Anodização e Lacagem em Tijolo - caso de estudo em indústrias portuguesas*. *Construção Magazine*. 52, 29-33.
- Modolo, R. C. E. (2014) - *Valorization of solid wastes from cellulose and paper industry*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente
- Moreira, J.; Grácio, L.; Romariz, P.; Veloso, P.; Costa, S. (2011) - *O Tratamento de Minérios de Cobre da Faixa Piritosa Ibérica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Relatório no âmbito da cadeira Projecto FEUP
- NDM (2005) - *Backgrounder - Tailings and Tailings - Management*. Northern Dynasty Mines Inc: Pebble Project.
- NP EN 1097-6:2003 (2003) - *Ensaio das Propriedades mecânicas e físicas dos agregados- parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água*. IPQ Lisboa 2004
- NP EN 206-1:2007 (2007) - *Betão - parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade*. IPQ Lisboa 2007
- NP EN 1304: 2007 (2007) - *Telhas cerâmicas e acessórios - Definições e especificações dos produtos*. IPQ Lisboa 2007
- NP EN 13055-2:2011 (2011) - *Agregados leves - Parte 2: Agregados leves para misturas betuminosas e tratamentos superficiais e para aplicações em camadas de materiais não ligados ou tratados com ligantes hidráulicos*. IPQ Lisboa 2011
- Oliveira, M. (2012) - *SOMINCOR - Mina de Neves Corvo - A problemática da Gestão dos Resíduos Mineiros*. Jornadas de Investigação e Inovação do LNEC, Lisboa
- Onuaguluchi, O.; Eren, Ö. (2012) - *Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars*. *Construction and Building Materials* 37, 723-727
- Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J. P.; Jalali, S. (2008) - *Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure*. *Construction and Building Materials* 22, 1201-1211
- Parizotto, L.; Piovesan, A., Z. (2014) - *Uso da cinza de caldeira de uma fábrica de celulose e papel em materiais cimentícios*. Congresso Luso - Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarães, Portugal. *Materiais de Construção Sustentáveis* 1, Universidade do Minho, 244-255
- Peng, K.; Lv, C.; Yang, H. (2014) - *Novel preparation of glass ceramics from amorphized tungsten*

*tailings*. *Ceramics International* 40, 10291-10296

Pereira de Oliveira, L. A.; Castro-Gomes, J. P.; Fazenda, L. M. O. (2010) - *Análise da influência de resíduos potencialmente reativos nas argamassas de construção*. 3º Congresso Português de Argamssas de Construção, Lisboa 18 e 19 de Março

Pinto, S. J. F. (2005) - *Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves*. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos

Qian, G.; Sun, D. D.; Tay, J. H. (2003) - *Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix*. *Journal of Hazardous Materials* 101, 65-77

Reis, C. (2011) - *A Geo Leca enquanto material para aterros leves: fabrico e enquadramento normativo Introdução*. 2º Seminário Geo Leca. LNEC

Ribeiro, M. J.; Ferreira, A. A. L.; Labrincha, J. A. (2003) - *Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas*. *Cerâmica Industrial*. 8(1), 37-42.

Ritcey, G. M. (2005) - *Tailings management in gold plants*. *Hydrometallurgy* 78, 3-20

Rovnaník, P. (2010) - *Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer*. *Construction and Building Materials* 24, 1176-1183

Shettima, A. U.; Hussin, M. W.; Ahmad, Y.; Mirza, J. (2016) - *Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete*. *Construction and Building Materials* 120, 72-79

Silva, B. (2007) - *Betão Leve Estrutural com Agregados de Argila Expandida*. . Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Estruturas de Engenharia Civil

Silva, B.; Coutinho, J.; Neves, S. (2004) - *Betão Leve Estrutural usando agregados de argila expandida*. Encontro Nacional Betão Estrutural 2004. 1-8

Silva, F. L.; Araújo, F.G.S.; Teixeira, M. P.; Gomes, R.C.; von Kruger (2014) - *Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic*. *Ceramics International* 40, 16085-16089

Taha, Y.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R.; Monsori, M.; Yvon, J.; Kanari, N.; Hakkou, R. (2016a) - *Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes*. *Journal of Cleaner Production* 127, 500-510

Taha, Y.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R.; Monsori, M. (2016b) - *Natural Clay Substitution by Calamine Processing Wastes to Manufacture Fired Bricks*. *Journal of Cleaner Production* 135,

847-858

Taha, Y.; Benzaazoua, M.; Hakkou, R.; Monsori, M. (2016c) - *Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production*. Minerals Engineering

Thokchom, S.; Ghosh, P., Ghosh, S. (2009) - *Acid Resistance of Fly ash based Geopolymer mortars*. International Journal of Recent Trends in Engineering 1(6), 36-4

Torgal, F. P.; Jalali, S. (2010) - *A sustentabilidade dos materiais de construção*. 2º edição. TecMinho

Torgal, F. P.; Jalali, S. (2007) - *Construção Sustentável . O Caso Dos Materiais De construção*. Congresso Construção 2007 - 3º Congresso Nacional, Coimbra, Portugal, Universidade de Coimbra

Torgal, F. P.; Gomes, J. P.; Jalali, S. (2007a) - *Ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira : parte I: propriedades físicas e mecânicas*. Congresso Construção 2007 - 3º Congresso Nacional, Coimbra, Portugal, Universidade de Coimbra

Torgal, F. P.; Gomes, J. P. C.; Jalali, S. (2007b) - *Ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira : parte III: influência dos agregados na resistência e microestrutura*. Congresso Construção 2007 - 3º Congresso Nacional, Coimbra, Portugal, Universidade de Coimbra

Torgal, F. P.; Gomes, J. P. C.; Jalali, S. (2008) - *Investigação sobre a evolução da resistência em argamassas geopoliméricas à base de lamas residuais das Minas da Panasqueira*. Engenharia civil Universidade do Minho 32

Torgal, F. P.; Gomes, J. P. C.; Jalali, S. (2005) - *Tratamento Térmico das Lamas Residuais das Minas da Panasqueira : Influência do Tempo e da Temperatura de Calcinação*. Conferência Engenharia 2005. Inovação e desenvolvimento, Covilhã, "Conferência Engenharia 2005 - Inovação e Desenvolvimento: actas": Universidade da Beira Interior

Torres, P. (2007) - *Reciclagem de Lamas de Granito Ornamental em Pastas Cerâmicas*. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos

UM (2011) - *Ficha técnica - Telha advance lusa*. Umbelino Monteiro.

Vargas, A. S.; Dal Molin, D. C. C.; Vilela, A. C. F.; Said, J.; Gomes, J. P. C. (2007) - *Fly ash alkali-activated with NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub> solution*. Revista Matéria 12 (3), 462-469

Weber (2011) - *Leca®Dry*. Weber

Yang, C. Cui, C.; Qin, J. (2015) - *Recycling of low-silicon iron tailings in the production of*

*lightweight aggregates*. *Ceramics International* 41, 1213-1221

Yang, Z.; Zhai, S.; Gao, Q.; Li, M. (2015) - *Stability analysis of large-scale stope using stage subsequent filling mining method in Sijaying iron mine*. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 7, 87-94

Yliniemi; Paiva; Ferreira; Tiainen; Illikainen (2017) - *Development and incorporation of lightweight waste-based geopolymer aggregates in mortar and concrete*. *Construction and Building Materials* 131, 784-792

Zanini, F. Marangon, E.; Tier, M. D.; Petterle, A. (2014) - *Estudo de materiais cerâmicos refratários com adição da sílica residual proveniente da queima da casca de arroz*. Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarães, Portugal. *Materiais de Construção Sustentáveis* 1, Universidade do Minho, 298-309

Zheng, J.; Zhu, Y.; Zhao, Z. (2016) - *Utilization of limestone powder and water-reducing admixture in cemented paste backfill of coarse copper mine tailings*. *Construction and Building Materials* 124, 31-36